Vytauto Didžiojo Universiteto Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai 1936

Mémoires de la Faculté des Sciences de l'Université de Vytautas le Grand 1936

T. X

I sąsiuvinys
Fizikos ir chemijos skyrius
Section de Physique et de Chimie

Redaktorius e. o. prof. A. PURĖNAS

11965

Kaunas :-: :-: Kooperatinės B-vės „Raidės" spaustuvė :-: :-: 1936

Vytauto Didžiojo Universiteto Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai 1936

Mémoires de la Faculté des Sciences de l'Université de Vytautas le Grand 1936

T. X

I sąsiuvinys
Fizikos ir chemijos skyrius
Section de Physique et de Chimie

Redaktorius e. o. prof. A. PURĖNAS

Kaunas :-: :-: Kooperatinės B-vės „Raidės" spaustuvė :-: :-: 1936

Prof. K. Sleževičius

Gravimetriniai darbai 1934 m.
ir
Svorio jėgos greitėjimas Lietuvoje

Die gravimetrischen Arbeiten im Jahre 1934
und
Die Schwerbeschleunigung im Litauen

Gravimetriniai darbai 1934 metais

1934 m. gravimetriniai darbai buvo tęsiami[1]). Pagrindinė ir pagalbinė aparatūra ta pati; tie patys stebėjimo bei apskaičiavimo metodai. Darbus vykdžiau aš; padėjėjas buvo Karo Topografijos Skyriaus tarnautojas p. R. Pėsys. Vietos ir stebėjimų rezultatai surašyti 6—13 p. p.

Atskirų stebėjimų vidurinei ketvirtainingai klaidai[2]) apskaičiuoti panaudota formula

$$\mu = \sqrt{\frac{[vv]}{n - s}}$$

kur n ruožtų ir ir s stočių skaičiai. Tuo būdu n = 66 ir s = 17, nes Kelmės duomenys, kaipo nevisai patikimi, atmetami.

Tat:

Svyruoklė 1 : $\mu_1 = \pm \sqrt{\frac{2147}{49}} = \pm 6.6$

Svyruoklė 2 : $\mu_2 = \pm \sqrt{\frac{2321}{49}} = \pm 6.9$

Svyruoklė 3 : $\mu_3 = \pm \sqrt{\frac{2057}{49}} = \pm 6.5$

---

[1]) Žiūr. „Gravimetriniai darbai Lietuvoje su Sterneck'o aparatu ties trianguliacijos signalais". „Matemat.-Gamtos F-to Darbai" VIII Fizikos - Chemijos tomas 51—89 p.

[2]) Toliau vietoj vidur. ketvirtainingos klaidos vartosiu sutrump. „vidurinė klaida".

Nr.	Stotis Station		Laikas Datum 1934	Ruožtas Satz Nr.	Svyruoklė Pendel ∫1		Svyruoklė Pendel ∫2		Svyruoklė Pendel ∫3		Svyruoklė Pendel ∫4		Atst. svyruoklė Mittl. Pendel	
					$0^s.494$	v	$0^s.494$	v	$0^s.494$	v	$0^s.494$	v	$0^s.494$	v
1	Kaunas I	φ = 54° 53′. 7 N	VIII. 8	1	6754 8	— 7	6715 3	—10	6415 6	+ 5	6653 1	+ 4	6634 7	— 2
		λ = 23° 52′. 2 E		2	6746 2	+ 2	6697 5	+ 8	6417 8	+ 2	6661 2	— 4	6630 7	+ 2
			VIII. 9	3	6751 1	— 3	6707 0	— 1	6419 2	+ 1	6661 5	— 4	6634 7	— 2
				4	6740 8	+ 7	6703 3	+ 3	6428 6	— 8	6653 9	+ 4	6631 6	+ 1
	Vidurkis (Mittel)	ir (und) [v v]			6748 2	111	6705 8	174	6420 3	94	6657 4	64	6632 9	13
2	Joniškis	φ = 56° 14′. 2	VIII. 13	1	6461 5	+ 0	6436 5	— 5	6126 2	+ 4	6407 5	— 8	6357 9	— 2
		λ = 23° 36′. 3		2	6458 6	+ 3	6432 4	— 1	6121 3	+ 9	6401 6	— 2	6353 5	+ 2
			VIII. 14	3	6455 2	+ 6	6428 3	+ 3	6137 0	— 7	6392 8	+ 7	6353 3	+ 3
				4	6471 6	—10	6428 7	+ 3	6135 2	— 5	6397 7	+ 2	6358 3	— 3
					6461 7	145	6431 5	44	6129 9	171	6399 9	121	6355 8	26
3	Šiauliai	φ = 55° 56′. 0	VIII. 17	1	6577 4	+ 1	6554 5	— 1	6266 3	— 1	6502 9	— 1	6475 3	— 1
		λ = 23° 18′. 7		2	6565 8	+12	6543 5	+10	6251 1	+14	6497 5	+ 6	6464 5	+10
			VIII. 18	3	6583 8	— 6	6559 2	— 6	6269 2	— 4	6494 0	+ 8	6476 6	— 2
				4	6585 4	— 7	6556 7	— 3	6273 3	— 8	6513 7	—12	6482 3	— 8
					6578 1	230	6553 5	146	6265 0	277	6502 0	245	6474 7	169
4	Kelmė	φ = 55° 37′. 7	VIII. 20	1	6648 3	+21	6602 9	+15	6333 1	—21	6605 7	—22	6547 5	— 2
		λ = 22° 56′. 1		2	6685 0	—16	6648 4	—30	6338 7	—27	6600 4	—17	6568 1	—22
				3	6681 5	—12	6627 2	— 9	6312 3	— 1	6584 3	— 1	6551 3	— 6
				4	6675 6	— 6	6625 9	— 8	6301 5	+10	6575 3	+ 8	6544 6	+ 1
			VIII. 21	5	6680 3	—11	6602 4	+16	6291 3	+20	6561 7	+22	6533 9	+12
				6	6646 1	+23	6601 8	+17	6293 3	+18	6572 7	+11	6528 5	+17
					6669 5	(1527)	6618 1	(1815)	6311 7	(1995)	6583 4	(1443)	6545 6	(958)

Nr.	Stotis Station		Laikas Datum 1934	Ruožtas Satz Nr.	Svyruoklė Pendel ⎫1	
					0^s.494	v
5	Biržai	φ = 56° 11′.9	VIII. 24	1	6497 6	0
		γ = 24° 45′.4		2	6498 4	0
			VIII. 25	3	6489 5	+ 8
				4	6506 3	— 8
					6498 0	128
6	Panevėžys	φ = 55° 44′.1	VIII. 28	1	6620 2	— 6
		λ = 24° 22′.1		2	6608 9	+ 5
				3	6601 5	+12
				4	6624 2	—10
					6613 7	305
7	Rokiškis	φ = 55° 57′.2	VIII. 31	1	6625 5	+ 2
		λ = 25° 35′.5		2	6630 1	— 2
					6627 8	8
8	Kėdainiai	φ = 55° 18′.0	IX. 2	1	6704 1	+ 1
		λ = 23° 59′.0		2	6702 0	+ 3
			IX. 3	3	6709 2	— 4
				4	6704 9	0
					6705 0	26
9	Kaunas II		IX. 26	1	6763 4	— 9
				2	6750 6	+ 4
			IX. 27	3	6744 3	+10
				4	6759 7	— 5
					6754 5	222

Svyruoklė Pendel ⎫2		Svyruoklė Pendel ⎫3		Svyruoklė Pendel ⎫4		Atst. svyruoklė Mittl. Pendel	
0^s.494	v	0^s.494	v	0^s.494	v	0^s.494	v
6460 8	— 8	6128 9	+ 4	6404 1	+ 1	6372 8	— 1
6449 6	+ 4	6132 3	+ 1	6413 3	— 9	6373 4	— 1
6450 0	+ 3	6132 8	0	6403 5	+ 1	6369 0	+ 3
6451 9	+ 1	6138 8	— 6	6397 9	+ 7	6373 7	— 2
6453 1	90	6133 2	53	6404 7	132	6372 2	15
6559 3	— 2	6254 2	— 4	6511 9	0	6486 4	— 3
6565 0	— 8	6248 5	+ 2	6519 4	— 7	6485 4	— 2
6555 2	+ 2	6251 1	— 1	6505 4	+ 7	6478 3	+ 5
6549 1	+ 8	6247 1	+ 3	6512 0	0	6483 1	0
6557 2	136	6250 2	30	6512 2	98	6483 3	38
6584 7	+ 7	6275 1	+ 6	6552 7	+ 6	6509 5	+ 5
6599 3	— 7	6286 8	— 6	6564 3	— 6	6520 1	— 5
6592 0	98	6281 0	72	6558 5	72	6514 8	50
6651 5	+ 5	6326 9	+ 2	6614 9	+ 5	6574 3	+ 3
6661 0	— 4	6335 6	— 7	6625 4	— 5	6580 7	— 3
6655 0	+ 2	6326 1	+ 3	6618 9	+ 1	6577 3	0
6658 9	— 2	6327 3	+ 2	6621 0	— 1	6578 0	0
6656 6	49	6329 0	66	6620 0	52	6577 6	18
6728 2	— 7	6425 9	— 2	6675 3	— 2	6648 2	— 5
6709 3	+12	6415 2	+ 9	6672 2	+ 1	6636 8	+ 6
6715 7	+ 6	6421 8	+ 2	6668 1	+ 5	6637 5	+ 6
6732 7	—11	6433 4	— 9	6676 5	— 4	6650 6	— 7
6721 5	350	6424 1	170	6673 0	46	6643 3	146

Nr.	Stotis Station		Laikas Datum 1934	Ruožtas Satz Nr.	Svyruoklė Pendel ∫1		Svyruoklė Pendel ∫2		Svyruoklė Pendel ∫3		Svyruoklė Pendel ∫4		Atst. svyruoklė Mittl. Pendel	
					$0^s.494$	v	$0^s.494$	v	$0^s.494$	v	$0^s.494$	v	$0^s.494$	v
10	Utena	φ = 55° 29′. 7	IX. 29	1	6655 3	0	6626 3	0	6312 3	+ 7	6573 0	— 3	6541 7	+ 1
		λ = 25° 36′. 6		2	6654 1	+ 1	6632 4	— 6	6317 3	+ 2	6575 5	— 5	6544 8	— 2
			IX. 30	3	6660 4	— 6	6628 4	— 2	6320 9	— 1	6572 3	— 2	6545 5	— 3
				4	6649 9	+ 5	6616 6	+ 9	6327 5	— 8	6560 6	+10	6538 6	+ 4
					6654 9	62	6625 9	121	6319 5	118	6570 4	138	6542 6	30
11	Zarasai	φ = 55° 43′. 7	X. 2	1	6598 9	+10	6563 7	+ 2	6270 0	+ 5	6533 0	+ 1	6491 4	+ 5
		λ = 26° 14′. 7		2	6608 9	0	6564 2	+ 2	6272 3	+ 3	6534 4	0	6495 0	+ 1
				3	6618 5	—10	6566 3	0	6280 2	— 5	6531 1	+ 3	6499 0	— 3
				4	6608 5	0	6570 0	— 4	6279 1	— 4	6538 8	— 4	6499 1	— 3
					6608 7	200	6566 0	24	6275 4	75	6534 3	26	6496 1	44
12	Ukmergė	φ = 55° 15′. 2	X. 4	1	6672 2	+ 9	6640 8	+ 9	6360 2	0	6599 6	— 4	6568 2	+ 4
		λ = 24° 46′. 6		2	6683 9	— 3	6649 5	0	6354 7	+ 5	6596 2	0	6571 1	+ 1
			X. 5	3	6680 0	+ 1	6657 6	— 8	6367 1	— 7	6594 4	+ 1	6574 8	— 3
				4	6687 3	— 6	6651 6	— 2	6358 4	+ 2	6593 1	+ 3	6572 6	— 1
					6680 8	127	6649 9	149	6360 1	78	6595 8	26	6571 7	27
13	Raseiniai	φ = 55° 23′. 1	X. 7	1	6684 8	— 1	6648 8	— 7	6335 2	— 1	6590 0	+ 2	6564 9	— 2
		λ = 23° 7′. 2		2	6681 7	+ 2	6645 3	— 3	6337 2	— 2	6597 6	— 6	6565 5	— 2
				3	6687 5	— 4	6641 6	+ 1	6332 7	+ 1	6585 9	+ 6	6561 9	+ 1
				4	6680 9	+ 3	6633 2	+ 9	6331 4	+ 3	6592 8	— 1	6559 8	+ 3
					6683 7	30	6642 2	140	6334 1	15	6591 6	77	6563 0	18
14	Jurbarkas	φ = 55° 4′. 7	X. 9	1	6731 4	—11	6665 6	+10	6377 0	+ 3	6616 4	— 3	6597 6	0
		λ = 22° 45′. 6		2	6717 5	+ 3	6670 4	+ 5	6378 7	+ 1	6610 3	+ 3	6594 2	+ 3
			X. 10	3	6721 8	— 1	6689 3	—14	6381 6	— 2	6614 5	— 1	6601 8	— 5
				4	6711 0	+ 9	6675 4	0	6381 5	— 2	6612 6	+ 1	6595 1	+ 2
					6720 4	212	6675 2	321	6379 7	18	6613 4	20	6597 2	38

Nr.	Stotis Station		Laikas Datum 1934	Ruožtas Satz Nr.	Svyruoklė Pendel 1	
					0^s. 494	v
15	Kaišiadorys	φ=54° 51′. 8	X. 12	1	6709 0	+ 7
		λ=24° 27′. 6		2	6715 7	+ 1
			X. 13	3	6715 7	+ 1
				4	6725 3	— 9
					6716 4	122
16	Alytus	φ=54° 24′. 0	X. 15	1	6832 7	+ 2
		λ=24° 03′. 9		2	6838 0	— 3
			X. 16	3	6833 2	+ 1
				4	6834 4	0
					6834 6	14
17	Marijampolė	φ=54° 33′. 0	X. 18	1	6814 6	— 4
		λ=23° 21′. 4		2	6804 4	+ 6
			X. 19	3	6807 9	+ 3
				4	6815 3	— 5
					6810 6	86
18	Kaunas		X. 29	1	6731 0	+ 8
				2	6737 8	+ 2
			X. 30	3	6743 8	— 4
				4	6744 8	— 5
					6739 4	109
	Visų [v v] suma Gesamt-Quadratsummen					*2147*

Svyruoklė Pendel 2		Svyruoklė Pendel 3		Svyruoklė Pendel 4		Atst. svyruoklė Mittl. Pendel	
0^s. 494	v	0^s. 494	v	0^s. 494	v	0^s. 494	v
6678 3	+ 6	6366 4	+ 8	6633 9	+ 2	6596 9	+ 6
6678 5	+ 6	6366 2	+ 8	6624 2	+12	6595 9	+ 7
6693 7	— 9	6383 3	— 9	6640 9	— 5	6608 4	— 6
6688 3	— 4	6380 5	— 6	6644 7	— 9	6609 7	— 7
6684 7	169	6374 1	245	6635 9	254	6602 7	170
6819 9	0	6526 8	—10	6762 4	— 4	6735 4	— 3
6828 2	— 8	6520 8	— 4	6766 6	— 8	6738 6	— 6
6812 1	+ 8	6509 2	+ 7	6745 2	+13	6724 9	+ 8
6819 7	0	6508 7	+ 8	6759 7	— 1	6730 6	+ 2
6820 0	128	6516 4	229	6758 5	250	6732 4	113
6756 4	+ 4	6466 1	— 6	6722 0	— 3	6689 8	— 2
6757 6	+ 2	6458 1	+ 2	6716 1	+ 2	6683 8	+ 4
6768 1	— 8	6464 2	— 4	6723 0	— 4	6690 8	— 3
6758 4	+ 2	6453 8	+ 7	6713 2	+ 5	6685 5	+ 2
6760 1	88	6460 6	105	6718 6	54	6687 5	33
6690 5	+ 4	6429 5	+ 4	6633 9	0	6621 2	+ 4
6689 9	+ 5	6423 7	+10	6629 0	+ 5	6620 1	+ 5
6696 8	— 2	6423 1	—10	6632 0	+ 2	6628 9	— 3
6701 5	— 7	6439 0	— 5	6642 2	— 8	6631 9	— 6
6694 7	94	6433 8	241	6634 3	93	6625 5	86
	2321		*2057*		*1768*		*1034*

Svyruoklė 4 : $\mu_4 = \pm \sqrt{\frac{1768}{49}} = \pm 6.0$

Atstojamoji svyruoklė: $\mu = \pm \sqrt{\frac{1034}{49}} = \pm 4.6$

Atstojamosios svyruoklės vidurinė klaida μ_a lauko stočiai bus:

$$\mu_a = \mu \sqrt{\frac{s}{n}} = \pm 4.6 \sqrt{\frac{17}{66}} = \pm 2.3.$$

Kiekvienos svyruoklės vidurinė klaida susidaro iš sistemiškos k ir atsitiktinos m, kurias jungia lygtys:

$$\begin{cases} m^2 + k^2 = \frac{\mu_1^2 + \mu_2^2 + \mu_3^2 + \mu_4^2}{4} \\ \frac{m^2}{4} + k^2 = \mu^2. \end{cases}$$

Įstatę atitinkamų dydžių reikšmes, gauname:

$$\begin{cases} m^2 + k^2 = \frac{2147 + 2321 + 2057 + 1768}{4 \times 49} = \frac{8293}{4 \times 49} \\ \frac{m^2}{4} + k^2 = \frac{1039}{49} \end{cases}$$

Iš tų lygčių išeina, kad

$$m = \pm 5.3 \qquad \text{ir} \qquad k = \pm 3.8$$

Vidurinei klaidai λ dėl svyruoklių pailgėjimo surasti sudarysime lentelę. Ruožtų skaičių kiekvienoje stotyje žymėsime r; $q = \frac{1}{r}$; S_a — Svyr. 1, S_a — Svyr. 2, S_a — Svyr. 3, S_a — Svyr. 4 — reiškia skirtumus tarp atstojamosios svyruoklės ir svyruoklių 1, 2, 3 ir 4 vidurinių reikšmių tam tikros stoties. Ši lentelė atspausdinta 15 pusl.

Tarp čia suminėtų dydžių yra pareinamybė

$$8\lambda^2 + 3qm^2 = \frac{[vv]}{s - 1}.$$

Atstojamosios ir 1, 2, 3, 4 svyruoklių vidurinių reikšmių skirtumų lentelė.
Die Stationsmittel der Unterschiede.

Nr.	Stotis Station	Ruožtų skaič. Anzahl der Sätze	$q = \frac{1}{r}$	S_a — Svyr. Pend. } 1	v	S_a — Svyr. Pend. } 2	v	S_a — Svyr. Pend. } 3	v	S_a — Svyr. Pend. } 4	v
1	Kaunas I	4	0,25	—115	0	—73	— 5	+213	+10	—24	— 6
2	Joniškis	4	0,25	—106	— 9	—76	— 2	+226	— 3	—44	+14
3	Šiauliai	4	0,25	—103	—12	—79	+ 1	+210	+13	—27	— 3
4	Biržai	4	0,25	—126	+11	—81	+ 3	+239	—16	—32	+ 2
5	Panevėžys	4	0,25	—130	+15	—74	— 4	+233	—10	—29	— 1
6	Rokiškis	2	0,50	—113	— 2	—77	— 1	+234	—11	—44	+14
7	Kėdainiai	4	0,25	—127	+12	—79	+ 1	+249	—26	—42	+12
8	Kaunas II	4	0,25	—111	— 4	—78	0	+219	+ 4	—30	0
9	Utena	4	0,25	—112	— 3	—83	+ 5	+223	0	—28	— 2
10	Zarasai	4	0,25	—113	— 2	—70	— 8	+221	+ 2	—38	+ 8
11	Ukmergė	4	0,25	—109	— 6	—78	0	+212	+11	—24	— 6
12	Raseiniai	4	0,25	—121	+ 6	—79	+ 1	+229	— 6	—29	— 1
13	Jurbarkas	4	0,25	—123	+ 8	—78	0	+218	+ 5	—16	—14
14	Kaišiadorys	4	0,25	—114	— 1	—82	+ 4	+229	— 6	—33	+ 3
15	Alytus	4	0,25	—102	—13	—88	+10	+216	+ 7	—26	— 4
16	Marijampolė	4	0,25	—123	+ 8	—73	— 5	+227	— 4	—31	+ 1
17	Kaunas III	4	0,25	—114	— 1	—69	— 9	+192	+31	— 9	—21
	[v v]		0,265	—115	*1119*	—78	*369*	223	*2695*	—30	*1354*

Įstatę į jas rastąsias reikšmes, gausime

$$8\lambda^2 + 3 \times 0{,}265 \times (5\,.\,3)^2 = \frac{1119 + 369 + 2695 + 1354}{16} = 346\,.\,1$$

Tat:

$$\lambda = \pm 6\,.\,4.$$

Dabar suskaičiuosime stebėjimų tikslumą.

1. Atstojamosios svyruoklės vidurinė klaida:

Kaunas I: $\pm 1^s.0 \times 10^{-7}$

Kaunas II: $\pm 3\,.\,5 \times 10^{-7}$

Kaunas III: $\pm 2\,.\,7 \times 10^{-7}$

Vadinasi, vidurinė klaida centrinei stočiai Kaunui bus

$$\pm 1^s.5 \times 10^{-7}$$

2. Atstojamosios svyruoklės vidurinė klaida lauko stotyse:

$$\pm 2^s.3 \times 10^{-7}$$

3. Vidurinė klaida dėl sąsvyrio:

$$\pm 0^s.2 \times 10^{-7}$$

4. Vidurinė klaida dėl oro tankumo, kuriame svyruoklės svyravo ir svyruoklių temperatūros pasikeitimų. Šios klaidos didumas

$$\pm 0^s.5 \times 10^{-7}$$

5. Laiko signalai priimti klausos metodu su tikslumu $\pm 0^s.02$; tai sudaro vidurinę klaidą

$$\pm 1^s.2 \times 10^{-7}$$

6. Vidurinė klaida dėl svyruoklių pailgėjimo:

$$\pm 6^s.4 \times 10^{-7}$$

Tat bendra visų 1934 m. darytų matavimų vidurinė klaida M laikoma:

$$M = \pm 1^s.0 \times 10^{-7} \times$$

$$\times \sqrt{(1.5)^2+(2.3)^2+(0.2)^2+(0.5)^2+(1.2)^2+(6.4)^2} =$$

$$= \pm 1^s.0 \times 10^{-7} \sqrt{50.23} = \pm 7^s.1 \times 10^{-7}$$

ir tai sudaro

$$Mg = \pm 0.0027 \frac{cm}{sek^2} = \pm 2.6 \text{ mgal.}$$

Lauko stočių svorio jėgos greitėjimas (g) apskaičiuojamas centrinės stoties atžvilgiu su tikslumu

$$\pm 2.6 \text{ mgal.}$$

VYTAUTO DIDŽIOJO

Die gravimetrischen Arbeiten im Jahre 1934.

Zusammenfassung

Die gravimetrischen Arbeiten im Jahre 1934 fortgesetzt. Die Aparatur und die Methoden blieben dieselben wie in den Arbeiten während der Jahre 1930—32 (Mémoires de la Faculté des Sciences de l'Université de Vytautas le Grand 1934 Vol. VIII. 51—89).

Die Beobachtungsergebnisse finden sich auf Seite 6—13.

Die mittleren Fehler der einzelnen Beobachtungen sind:

Pendel 1 : $\mu_1 = \pm 6.6$ Pendel 3 : $\mu_3 = \pm 6.5$

„ 2 : $\mu_2 = \pm 6.9$ „ 4 : $\mu_4 = \pm 6.0$

Mittl. Pendel : $\mu = \pm 4.6$

Für die einzelnen Feldstationen findet man den mittl. Fehler der mittleren Pendel (Sa) zu:

$$\mu_a = \pm 2.3 \quad \text{(Seite 14)}$$

Der sistematische Fehler k und der zufällige Fehler m sind:

$$k = \pm 3.8; \quad m = \pm 5.3 \quad \text{(Seite 4)}$$

Unter Anwendung der Formel:

$$8\lambda^2 + 3qm = \frac{[vv]}{s-1}$$

ist der mittlere Fehler für die Pendelverlängerung

$$\lambda = \pm 6.4 \quad \text{(Seite 16)}$$

Genauigkeit der Beobachtungen

1. Der mittlere Fehler der Beobachtungen der Schwingungszeiten des mittleren Pendel (Sa) ist (Seite 6—13).

Kaunas I : $\pm 1^s.0 \times 10^{-7}$

Kaunas II : $\pm 3^s.5 \times 10^{-7}$

Kaunas III : $\pm 2^s.7 \times 10^{-7}$

Der m. F. des Mittels aus drei Werten:

$$\pm 1^s.5 \times 10^{-7}$$

2. Der M. F. des mittl. Pendels Sa auf einer Feldstation ist:

$$\pm 2^s.3 \times 10^{-7}$$

3. Der m. F. einer Mitschwingungsbestimmung:

$$\pm 0^s.2 \times 10^{-7}$$

4. Der m. F. wegen der Dichte der Luft, in welcher die Pendel schwangen und wegen Temperaturänderung der Pendel ist errechnet worden zu:

$$\pm 0^s.5 \times 10^{-7}$$

5. Die Zeitsignale nach Ohrmethode sind mit einer Genauigkeit von $\pm 0^s.02$ sek. aufgenommen worden, welche einen mittleren Fehler von $\pm 1^s.2 \times 10^{-7}$ bedingt.

6. Der m. F. wegen Pendelverlängerung ergab sich zu:

$$\pm 6^s.4 \times 10^{-7}$$

In Summe ergibt der mittlere Fehler des Unterschiedes der Beobachtungen im Jahre 1934 der Schwingungszeiten des mittleren Pendels (Sa) in Kaunas im Vergleich zu dem entsprechenden Werte auf einer Feldstationen zu:

$$M = \pm 1^s.0 \times 10^{-7} \times$$

$$\times \sqrt{(1.5)^2+(2.3)^2+(0.2)^2+(0.5)^2+(1.2)^2+(6.4)^2} =$$

$$= \pm 1^s.0 \times 10^{-7} \sqrt{50.23} = \pm 7^s.1 \times 10^{-7}$$

Der mittlere Fehler für den Unterschied einer Feldstationen gegen Kaunas:

$$Mg = \pm 0.0027 \frac{cm}{sek^2} = \pm 2.6 \text{ mgal.}$$

Svorio jėgos greitėjimas Lietuvoje.

Gravimetriniai darbai Lietuvoje buvo vykdomi 1930—34 met. Svyruoklių svyravimo periodai susekti Kaunui ir kitoms stotims, kurių sąrašas yra pusl. 22—25. Iš gautų duomenų galima suskaičiuoti svorio jėgos greitėjimą tose stotyse, kur buvo daromi stebėjimai.

Žymėsime svyruoklių svyravimo periodą ir svorio greitėjimą Kaune atitinkamai t_k sek ir g_k gal., o kitose stotyse t sek. ir g gal. Tuomet iš formulos:

$$t_k = \pi\sqrt{\frac{l}{g_k}} \quad \text{ir} \quad t = \pi\sqrt{\frac{l}{g}}$$

rasime

$$g = g_k \frac{t_k^2}{t^2}$$

arba

$$g = g_k - 2g\frac{t - t_k}{t_k} + 3g\frac{(t - t_k)^2}{t_k^2}$$

Atmetus dešiniojoje lygčių pusėje tretįjį narį dėl jo mažumo, gausime

$$g = g_k - 2g\frac{t - t_k}{t_k}$$

Arba

$$\triangle g = -2g\frac{\triangle t}{t_k},$$

kur

$$\triangle g = g - g_k \quad \text{ir} \quad \triangle t = t - t_k .$$

1930 metais t_k buvo apie $0^s.4944324$ ir g = ca 981.5 gal, o 1931—34 m. svyruoklių ilgiui pasikeitus, nes jos buvo taisomos, t_k = ca $0^s.4946640$; tad 1930 m. $\frac{2g}{t_k}$ = 3970 ir 1931—34 m. $\frac{2g}{t_k}$ = = 3968

Vadinasi,

$$\triangle g = -3970 \triangle t \quad \text{arba} \quad \triangle g = -3968 \triangle t.$$

Kauno Astronomijos stotyje, kur yra skirta patalpa ir gravimetrinei centrinei stočiai

$$g = 981.491 \text{ gal}^{1})$$

Normalinio svorio jėgos greitėjimui (γ_0) jūros lygyje suskaičiuoti, panaudosiu, kaip tai daroma Suomijoje, Vokietijoje[2]), Helmert'o 1901 m. formulą

$$\gamma_0 = 978.030(1 + 0.005302\text{Sin}^2\varphi - 0.000007\text{Sin}^2 2\varphi) \text{ gal.}$$

Galima būtų panaudoti formulas:

Helmert'o 1915 m. : $\gamma_0 = 978.052(1 + 0.005285\text{Sin}^2\varphi - 0.000007\text{Sin}^2 2\varphi)$

Bowie 1917 m. : $\gamma_0 = 978.039(1 + 0.005294\text{Sin}^2\varphi - 0.000007\text{Sin}^2 2\varphi)$

Somigliana 1929 m. : $\gamma_0 = 978.030(1 + 0.0052885\text{Sin}^2\varphi - 0.0000059\text{Sin}^2 2\varphi)$

ir kitas į jas panašias, arba

$$\triangle\gamma = k\triangle E,$$

kur

$$\triangle\gamma = \gamma_\varphi - \gamma_{0^0}, \quad k = -75608 \quad \text{ir}$$

$\triangle E$ žemės paviršiaus kreivumo pasikeitimas tam tikroje vietoje[3]).

Redukavimą į jūros lygį suskaičiuosime ir laisvai atmosferai (R_A), ir naudojantis Bouguer'o formula (R_B). Jei žy-

---

[1]) Comptes Rendus de la sixième séance de la Commission Géodésique Baltique Réunie à Varsovie du 14 au 18 Juin 1932. p. 144.

[2]) Relative Bestimmungen der Schwerkraft in Finland in den Jahren 1926—1929. von U. Pesonen.

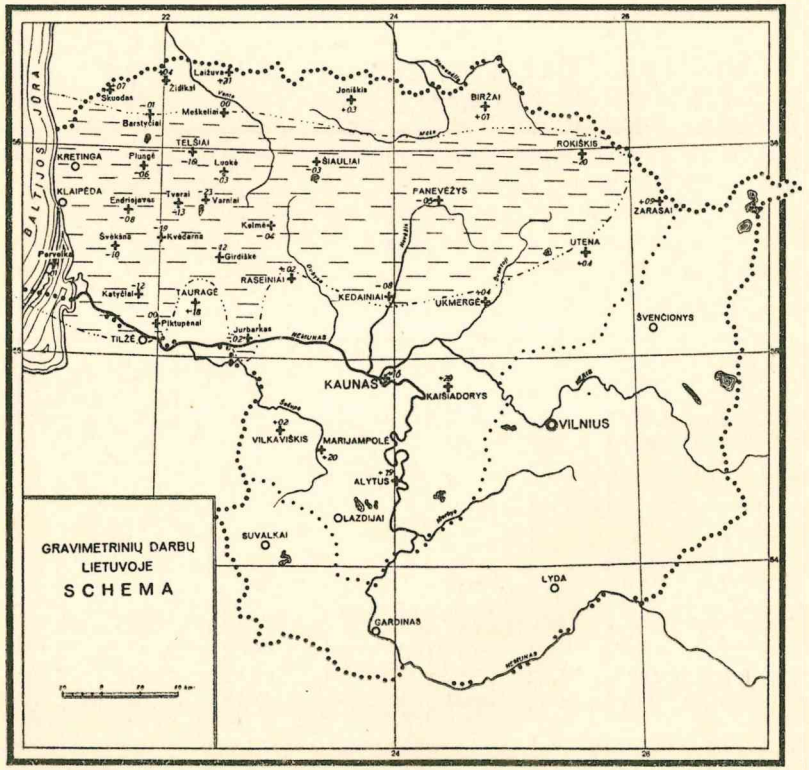
Relative Bestimmungen der Schwerkraft auf 115 Stationen in Norddeutschland. Ausgeführt und bearbeitet A. v. Flotow, A. Berroth, H. Schmehl.

[3]) Neue geschlossene Formel der normalen Schwere in Meereshöhe von Prof. Dr. Techn. A. Fasching.

Eilės Nr.	Data Datum	Stotis Station	φ	λ	h m	t	△t= =t-tk	△g= =g-gk
						0.494		
1	1930.VI.29	Kaunas	54° 53'.7	23° 52'.2	70.8	4325 9	—	—
2	VII. 8	Švėkšna	55° 31'.0	21 37.4	42.1	4230 0	— 95	+0.038
3	VII.14	Endrijavas	55 41.7	21 43.8	119.9	4224 1	—101	040
4	VII.22	Pervelka	55 24.9	21 06.3	(4.1)	4210 7	—114	— 045
5	VII.30	Kaunas				4323 6	—	—
6	1931.VI.21	Vilkaviškis	54 39.2	23 02.4	54	6760 0	+ 66	—026
7	VI.26	Kaunas				6696 4	—	—
8	VII. 8	Tauragė	55 15.1	22 17.4	28.5	6580 4	—116	+046
9	VII.12	Katyčiai	55 17.3	21 49.6	34.6	6651 9	— 44	017
10	VII.16	Piktupėnai	55 09.3	21 59.3	16.0	6638 1	— 58	023
11	VII.20	Girdiškė	55 27.9	22 31.3	157.8	6564 3	— 23	009
12	VII.26	Kaunas				6587 9	—	—
13	VII.30	Kvėdarna	55 33.3	21 59.9	107.7	6536 6	— 50	020
14	VIII. 4	Tverai	55 43.9	22 09.0	129.9	6500 3	— 87	035
15	VIII. 8	Telšiai	55 59.0	22 15.4	141.6	6454 7	—132	052
16	VIII.12	Luokė	55 53.5	22 31.2	165.6	6455 3	—132	052
17	VIII.20	Kaunas				6583 4	—	—
18	1932.VI.23	Kaunas				6643 3	—	—
19	VII. 6	Skuodas	56 16.4	21 32.1	22.3	6334 1	—310	123
20	VII.10	Plungė	55 54.8	21 50.8	112.8	6486 8	—157	062
21	VII.14	Barstyčiai	56 09.7	21 52.5	147.3	6440 2	—204	081
22	VII.19	Židikai	56 19.3	22 41.0	119.5	6382 6	—262	104
23	VII.22	Laižuva	56 23.0	22 34.0	77.6	6302 8	—341	135
24	VII.28	Meškeliai	56 13.5	22 25.8	82.0	6391 1	—253	100
25	VIII. 4	Varniai	55 44.7	22 22.3	159.8	6590 8	— 53	021
26	IX.18	Kaunas				6645 1	—	—
27	1934.VIII.8	Kaunas				6632 9		
28	VIII.13	Joniškis	56° 14.2	23° 36.3	51	6355 8	—277	+0.110
29	VIII.17	Šiauliai	55 56.0	23 18.7	126	6474 7	—158	063
30	VIII.20	Kelmė	55 37.7	22 56.1	139	6545 6	— 87	035
31	VIII.24	Biržai	56 11.9	24 45.4	56	6372 2	—261	104
32	VIII.28	Panevėžys	55 44.1	24 22.1	49	6483 3	—150	060

g	R_A	R_B	g_o	g_o^{II}	γ_o	$g_o - \gamma_o$	$g_o^{II} - \gamma_o$
981.491	0.022	0.014	981.513	981.505	981.495	+ 0.018	+ 0.010
529	013	008	542	537	547	— 05	— 10
531	037	024	568	555	563	+ 05	— 08
536	001	001	537	537	538	— 01	— 01
465	017	011	482	476	474	+ 08	+ 02
537	009	006	546	543	525	+ 21	+ 18
508	011	007	519	515	527	— 08	— 12
514	005	003	519	517	517	+ 02	00
500	049	031	549	531	543	+ 06	— 12
511	033	021	544	532	551	— 07	— 19
526	040	026	566	552	565	+ 01	— 13
543	044	028	587	571	587	00	— 16
543	051	033	594	576	579	+ 15	— 03
614	007	004	621	618	611	+ 10	+ 07
553	035	022	588	575	581	+ 07	— 06
572	045	029	617	601	602	+ 15	— 01
595	037	024	632	619	615	+ 17	+ 04
626	024	015	650	641	620	+ 30	+ 21
591	025	016	616	607	607	+ 09	00
512	049	032	561	544	567	— 06	— 23
601	016	010	617	611	608	+ 09	+ 03
554	039	025	593	579	582	+ 11	— 03
526	043	027	569	553	557	+ 12	— 04
595	017	011	612	606	605	+ 07	+ 01
551	015	010	566	561	566	00	— 05

Eilės Nr.	Data Datum	Stotis Station	φ	λ	h m	t	△t = =t - tk	△g = =g - gk
33	VIII.31	Rokiškis	55 57.2	25 35.5	134	6514 8	—118	047
34	IX. 2	Kėdainiai	55 18.0	23 59.0	41	6577 6	— 55	022
35	IX.26	Kaunas				6643 3		
36	IX.29	Utena	55 29.7	25 36.6	109	6542 6	— 92	037
37	X. 2	Zarasai	55 43.7	26 14.7	(145)	6496 1	—138	055
38	X. 4	Ukmergė	55 15.2	24 46.6	68	6571 7	— 63	025
39	X. 7	Raseiniai	55 23.1	23 07.2	98	6563 0	— 71	028
40	X. 9	Jurbarkas	55 04.7	22 45.6	17	6597 2	— 37	015
41	X.12	Kaišiadorys	54 51.8	24 27.6	85	6602 7	— 32	013
42	X.15	Alytus	54 24.0	24 03.9	94	6732 4	+ 98	—039
43	X.18	Mariampolė	54 33.0	23 21.4	70	6687 5	+ 51	—020
44	X.29	Kaunas				6625 5		



Brėž. 1. Svorio jėgos greitėjimo anomalijos padarius Bouguer'o redukcija. $g_0^{11} - \gamma_0$

g	R_A	R_B	g_0	g_0^{11}	γ_0	$g_0 - \gamma_0$	$g_0^{11} - \gamma_0$
538	041	026	579	564	584	— 05	— 20
513	013	008	526	521	529	— 03	— 08
528	034	022	562	550	546	+ 16	+ 04
546	045	029	591	575	566	+ 25	+ 09
516	021	013	537	529	525	+ 12	+ 04
519	030	019	549	538	536	+ 13	+ 02
506	005	003	511	509	511	00	— 02
504	026	017	530	521	492	+ 38	+ 29
452	029	019	481	471	452	+ 29	+ 19
471	022	014	493	485	465	+ 28	+ 20

Brėž. 2. Svorio jėgos greitėjimo anomalijos padarius redukciją dėl oro. $g_0 - \gamma_0$

mėsime susektąjį greitėjimą tam tikroje vietoje raide g ir redukuotąjį tos vietos į jūros lygį g_0, tai pirmuoju atveju turėsime:

$$\frac{g_0}{g} = \frac{(r + h)^2}{r^2},$$

kur r žemės radiusas ir hm. aukštis virš jūros lygio. Iš to gaunama

$$g_0 - g = 0.0003086\ h.$$

Pataisa R_B susekama iš formulos:

$$g_0^{11} - g = \frac{2h}{r}\left(1 - \frac{3}{4}\frac{\Theta}{\Theta_m}\right) g$$

kur Θ ir Θ_m yra atitinkamai žemės paviršiaus plutos ir visos žemės vidurinis tankumas. Dėl visų vietų, kuriose buvo daryti mano stebėjimai, laikysime $\Theta = 2.65$; $\Theta_m = 5.52$.

Kitų pataisų nedarysime.

Visi duomenys sutraukti pusl. 22—25.

Apskaičiavus γ_0 iš kitų formulų, sakysime,

$$\triangle\gamma = k \triangle E$$

tektų pridėti ca 0.010 gal., pavyzdžiui, Kaune būtų

$$\gamma_0 = 981.505 \text{ gal.}$$

Atvaizduotame brėž. 1 žemėlapyje pusl. 24 kryželiais (+) pažymėtos vietos, kur buvo atlikti stebėjimai. Skaičiai ties jais rodo anomaliją. Ženklas + nusako teigiamąją ir ženklas — neigiamąją anomaliją. Tokį vaizdą gauname padarę Bouguer'o pataisą ($g_0^{11} - \gamma$). Mes matome, kad sritis su neigiama anomalija (štrichuota žemėlapyje) įsikiša liežuviu iki Zarasų, ribojasi iš Žiemių Latvijos pasienio žemumomis ir iš pietų Nemuno slėniu. Vadinasi, Žemaitijos aukštuma duoda masių nedateklių svorio greitėjimo atžvilgiu.

Kiek tokį vaizdą duoda brėž. 2, pusl. 25. Šiame žemėlapyje atvaizduotas anomalijas $g_0 - \gamma_0$; pataisos padarytos dėl oro (tiksliau tariant, dėl tuštumos); vadinasi, neatsižvelgta, kad virš vandenyno lygio buvo žemė; turėta galvoje tik oras (tuš-

tumą). Šiuo atveju anomalijos keičiasi ribose — 08 iki +38 mgal.

Tikslesniam apibūdinimui g daromos dar topografinės pataisos; jos pašalina žemės reljefo veikimą. Tos pataisos, aišku, yra kiek žymesnės kalnuotose vietose. Žemės plutos įtakai į svorio jėgos greitėjimą pašalinti, jis redukuojama į izostazinį paviršių, kurio gilumas diskutuojamas, bet yra pagrindo laikyti jį 110—120 km. (vid. 113 km.) žemiau vandenyno lygio. Ten teoriniai apskaičiavimai ir stebėjimais surastieji svorio jėgos greitėjimai turėtų sutapti bent toms vietoms, kur jau yra įvykusi izostazinė pusiausvyra. Pagaliau, pastaraisiais laikais girdėti balsų, siūlančių svorio jėgos greitėjimą redukuoti ne į vandenynų lygį, bet į paviršių 500 m. virš jo. Tuomet Bouguer'o pataisa atkrinta.

Baigdamas noriu pažymėti, kad Nepriklausomos Lietuvos dalyje susidarė nevienodo tirštumo stebėjimo vietų tinklas. Pakankamai stočių yra toje zonoje, kurioje eina Pabaltijos Valstybių Geodezinės Komisijos nustatytas trianguliacijos tinklas. Papildymo reikalingumas paaiškės, kai bus žinomas g tose srityse, kurios liečia Lietuvos sieną.

Kaunas, Geofizikos ir Meteorologijos Kabinetas
1935 m. rugsėjo mėnuo.

Die Schwerbeschleunigung in Litauen.

Zusammenfassung.

Die gravimetrischen Arbeiten in Litauen wurden im Zeitraume von 1930—1934 durchgeführt. Die Schwingungszeiten und die Feldstationen sind auf Seite. 22—25 zusammengestellt. In diesen Tabellen findet man auch die Anomalien $g_0 - \gamma_0$ und $g_0^{II} - \gamma_0$. Die beibegebenen Landkarten illustrieren die Verteilung der Anomalien im Gebiete des Unabhängigen Litauens. Ausserdem ist in der Landkarte (Seite 24) das Gebiet gestrichelt, in welchem nach Durchführung der Bouguerischen Reduktion die Anomalien negativ erhalten wurden. Das Stationsnetz ist nicht gleichartig. Die Zone, in welcher das von der Baltischen Geodätichen Kommission festgelegte Triangulationsnetz liegt, ist genügend dicht mit Stationen bezetzt.

Kaunas, Katheder für Geophysik und Meteorologie.
1935, September.

A. Jucys

Išlaisvinimo darbo ryšiai su kitomis metalų konstantomis ir su metalų konstitucija.

The dependence of the work function from other metallic constants and metallic constitution.

Elektrono išlaisvinimo darbo ryšiai su kitomis metalų konstantomis ir su metalų konstitucija.

Įžanga.

Termioninės elektronų emisijos srovės dydį nustato Richardson'o - Dushman'o formulė:

$$(1) \qquad i = AT^2 \exp\left(-\frac{\varphi}{kT}\right).$$

Čia i — elektronų emisijos srovė išreikšta amperais nuo vieno kvadratinio centimetro emituojančio paviršiaus; A — universalinė konstanta; T — absoliutinė emituojančio kūno temperatūra; exp reiškia, kad natūrinių logaritmų pagrindas yra pakeltas laipsniu, kurio dydis ir ženklas parašyti skliaustuose; φ — darbas, išreikštas ergais, kurį atlieka elektronas išeidamas iš metalo į aplinką; k — Boltzmann'o konstanta. Darbu φ, griežčiau definuojant, reikėtų vadinti energiją, kurią reikia suteikti elektronui, esančiam metale, kad įgytų energijos išsilaisvinti iš metalo. Todėl φ ir vadina i š l a i s v i n i m o d a r b u (arba norminiu išlaisvinimo darbu Sommerfeld'o prasme) ir išreiškia voltais (1 elektron-voltas $= 1{,}591 \cdot 10^{-12}$ erg).

Iš (1) matyti, jog kuo mažesnis išlaisvinimo darbas φ, tuo didesnė emisijos srovė i, todėl pritaikymuose, susijusiuose su elektronų emisija, yra labai svarbu paruošti metališką paviršių kuo mažesniu φ, nes, φ didėjant, i laipsniškai mažėja. Grynai moksline prasme φ padeda suprasti elektrono būklę metale ir metalo paviršiaus savybes.

Pagal Sommerfeld'o[1]* elektroninę metalų teoriją φ išreiškia šiaip:

$$(2) \qquad \varphi = \Phi - \eta.$$

Čia Φ yra visa energija, kurią elektronas privalo turėti, kad įstengtų išsilaisvinti iš metalo. Šį dydį, sekant Sommerfeld'ą,

---

* Literatūros sąrašas rašinio gale.

vadina išoriniu išlaisvinimo darbu arba vidutiniu vidaus potencialu. Pirmasis terminas nusako labiau darbą, o antrasis — potencialų skirtumą tarp metalo vidaus ir jo išorės. η — yra 0^0K elektrono maximalinė kinetinė (Fermi) energija, kuri praktikos reikalams galima laikyti nepareinančią nuo temperatūros. Sommerfeld'as randa:

$$\eta = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{3n}{4\pi G}\right)^{\frac{2}{3}} \quad (3)$$

Čia h yra Planck'o konstanta ($6{,}55 \cdot 10^{-27}$ erg sec), m — elektrono masė ($9{,}02 \cdot 10^{-28}$g), G — elektrono kvantinis svoris lygus 2, n — vieno kūbinio centimetro laisvų elektronų skaičius. η kartais vadina vidaus išlaisvinimo darbu.

Jei būtų žinomas vieno kūbinio centimetro laisvų elektronų skaičius, tai iš (3) gautume η. Iki šiol naudoja tik prileidimą, būk kiekvieną metalo atomą atitinka vienas laisvas elektronas. Tokiomis aplinkybėmis galima prilyginti:

$$n = \frac{D}{M}L. \quad (4)$$

Čia D — sūdrumas, M — atominis svoris, o L — Loschmidt'o skaičius ($6{,}061 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}). n reikšmę iš (4) įstatę į (3), įvedę konstantų reikšmes ir išreiškę voltais, gauname:

$$\eta = 26{,}0\left(\frac{D}{M}\right)^{\frac{2}{3}} \quad (5)$$

Šis pavidalas praktikos reikalams taikomas. Tačiau jis nėra griežtas jau ir dėl to, kad randama pagrindo[2] laikyti vienam atomui atitinkantį laisvų elektronų skaičių lygų valentingumui. Klasikinės elektroninės metalų teorijos prasme buvo gauta natriui ir kaliui[3] laisvų elektronų apie 1,5 vienam atomui. Todėl (5) formulė tėra tik apytikrė.

Išlaisvinimo darbo esmė, kaip ir dauguma kitų metalų savybių, dar šiandien mokslui nėra aiški. Jau pradedant Schottky stengtasi išlaisvinimo darbą surišti su kitomis metalų konstantomis, o tokius ryšius turint, gal būt, pasidarys suprantamesnis ir pats išlaisvinimo darbas. Šio rašinio pirmojoje dalyje ir peržvelgiami jau gauti išlaisvinimo darbo ryšiai su kitomis metalų konstantomis ir mėginama nustatyti kai kurie iki šiol dar nežinomi ryšiai. Antrojoje dalyje išlaisvinimo darbas tiriamas sąryšyje su metalų konstitucija.

I. Išlaisvinimo darbas ir kitos metalų konstantos.

1. §. Išlaisvinimo darbas ir atominis atstumas.

A. *Norminis išlaisvinimo darbas.* W. Schottky[4] apytikriai skaičiuoja φ prileisdamas elektroną esantį tarp dviejų metalo jonų atstume d : 2 (d — atominis atstumas) nuo by kurio. Leidžia, kad kiti ionai ir elektronai neturi įtakos kalbamajam elektronui. Tuomet jis turėtų potencialą:

$$\frac{2e}{\frac{d}{2}} = \frac{4e}{d}.$$

Jei elektronas yra parimęs, tai darbo, reikalingo jam pašalinti iš metalo, skaitinė vertė yra lygi skaitinei potencialo vertei. Todėl išreikšdamas voltais gauna:

$$(6) \qquad \varphi = \frac{1200\,e}{d}.$$

Ši formulė duoda norminio išlaisvinimo darbo reikšmes 5—7 kartus didesnes, kaip kad jos gaunamos iš eksperimentų. Pav., natriui pagal (6) $\varphi = 15{,}6$ volt., ličiui 19,1, o eksperimentai duoda natriui 1,82 ir ličiui 2,3. Reiškia, eiga gera, o reikšmės visai skirtingos.

Gapon'as[5] gauna:

$$(7) \qquad \varphi = \frac{300\,e}{d}.$$

Tačiau nė ši formulė neduoda dydžių, sutampančių su eksperimentais.

Grafiškai vaizduojant lengva įsitikinti, kad tarp φ ir d visiems metalams negalima gauti jokio tinkamo ryšio. Šarminiams ir žemės šarminiams metalams apytikriai galioja formulė:

$$(8) \qquad \varphi = \frac{Ce\sqrt{z}}{d}.$$

Čia C — konstanta, kuriai tinka reikšmė 147, z — valentingumas.

Sommerfeld'o (5) formulės pavyzdžiu reiškiamas φ ryšys su analogingu atominiam atstumui dydžiu — atominiu tūriu:

$$v = \frac{M}{D}. \tag{9}$$

Čia M — atominis svoris, o D — sūdrumas.

Fr. Rother'as ir H. Bomke[6] pagal (2) ir (5) apskaičiuoja Φ ir, grafiškai vaizduodami, gauna formules:

$$\Phi = 12{,}6\left(\frac{D}{M}z\right)^{\frac{1}{3}} \tag{10}$$

vieniems metalams (Cs, K, Rb, Ba, Sr, Ca, Mg, Pb, Tl, Th, Bi, Sb, Ta, W); ir

$$\Phi = 16{,}3\left(\frac{D}{M}z\right)^{\frac{1}{3}}. \tag{11}$$

kitiems metalams (Na, Li, Hg, Ag, Zn, Si, Cu, Au, Pt, Co, Pd, Ni, Fe). Čia z — valentingumas. Kintamojo valentingumo metalams z įeina didžiausia reikšme. Iš (2), atsižvelgiant į (5), (10) ir (11) jiedu gauna[1]):

$$\varphi = 12{,}6\left(\frac{D}{M}z\right)^{\frac{1}{3}} - 27\left(\frac{D}{M}\right)^{\frac{2}{3}}. \tag{12}$$

$$\varphi = 16{,}3\left(\frac{D}{M}z\right)^{\frac{1}{3}} - 27\left(\frac{D}{M}\right)^{\frac{2}{3}}. \tag{13}$$

(12) ir (13) formulės duoda φ reikšmes palyginti artimas eksperimentams. Tačiau toks metalų susiskirstymas į dvi grupes neturi jokio fizikinio nei cheminio pagrindo. Anot Sommerfeld'o[7], visomis fizikinėmis ir cheminėmis savybėmis panašūs šarminiai metalai neturėtų pasidalyti į dvi skirtingas grupes; tačiau, kaip iš aukščiau matyti, Li ir Na priklauso antrajai grupei, o K, Rb ir Cs — pirmajai. Bomke[8] mano radęs pagrindo sąryšyje su spudumo koeficientu Li ir Na priskirti tai pačiai grupei, kaip ir kitus šarminius metalus. Bet pagal (12) apskaičiavus ličiui gauname $\varphi = 0{,}5$ volt., o eksperimentais gau-

[1]) Jų darbe (5) formulėje koeficientas yra ne 26,0, bet 27. Reikėtų manyti, kad jų padaryta skaičiavimo klaida.

ta 2,3 volt. Iš to aišku, kad ličiui (12) formulės taikinti negalima. Priešingai, (13) formulė duoda eksperimentams artimą reikšmę 2,1 volt. Todėl litis privalo pasilikti priskirtas prie (13) formulės.

Tamm'as ir Blochinzew'as [2,9], paneigdami atominę metalo struktūrą ir teatsižvelgdami vien tik į elektrines atvaizdo jėgas[2]), gauna:

$$(14) \qquad \varphi = 4\left(\frac{D}{M}z\right)^{\frac{1}{3}}.$$

Čia z — laisvų elektronų skaičius, atitinkantis vienam metalo atomui. Jiedu z laiko lygiu valentingumui. Taikindami Thomas-Fermi metodą gauna:

$$(15) \qquad \varphi = 15{,}6\left(\frac{D}{M}z\right)^{\frac{2}{3}}.$$

Šios formulės nors ir neduoda su eksperimentais sutampančių rezultatų, tačiau jos turi didelės reikšmės dėl to, kad pirmu kartu patiekiamas tiesioginis teorinis ryšys tarp išlaisvinimo darbo ir atominio tūrio.

B. *Išorinis išlaisvinimo darbas.* Pagal Sommerfeld'o išlaisvinimo darbo interpretaciją išorinis išlaisvinimo darbas yra išlaisvinimo darbas tokiu atveju, jei būtų išlaisvinamas toks elektronas, kurs metale būdamas neturėtų kinetinės energijos. Reiškia, Schottky skaičiuodamas kaip tik ir gauna išorinį išlaisvinimo darbą. Schottky metu dar nebuvo Sommerfeld'o elektroninės metalų teorijos, todėl jo apskaičiuotasis išlaisvinimo darbas ir laikytas norminiu išlaisvinimo darbu, nes tuomet šis vienas tik ir težinotas.

Empirinės (10) ir (11) formulės nieko apie Φ esmę nepasako, todėl jos tiek yra svarbios, kiek jas galima panaudoti praktikos reikalams.

Pagal formulę:

$$(16) \qquad \mu = \sqrt{1 + \frac{\Phi}{v}},$$

---

[2]) Angliškai „image force", o vokiškai „Bildkraft".

rišančią elektrono lūžimo rodiklį μ, einant jam pro medžiagos paviršių, elektrono greitį V (voltais) ir Φ, tenustatytas Φ tik kai kuriems mineralams[10]. Pav., NaCl rasta $\Phi \simeq$ 7 volt., ZnS_2 — $\Phi \simeq$ 13 volt. Metalams (16) formulės taikinimas iki šiol jokių patikimų rezultatų nedavė. Farnsworth'as[11] randa variui Φ tarp 0 ir 32 voltų. Aišku, kad tokie rezultatai nieko konkretaus neduoda.

Denisoff'as ir Richardson'as[12], interpretuodami eksperimentus su elektronų emisija aktingų dujų įtakoje, apytikriai įvertina Φ, tačiau jų metodo plačiau taikinti negalima, viena, dėl to, kad jis yra labai negriežtas, antra, kad aktingų dujų poveikyje ne nuo visų metalų tegaunamos matuojamos elektronų emisijos srovės.

Praktikos reikalams iš (5) randa η ir iš (2)

$$\Phi = \eta + \varphi, \tag{17}$$

o φ ima iš eksperimentinių duomenų. Savaime suprantama, kad, esant η tik apytikriam, ir Φ tegaunamas tik apytikris. Tas pats reikia pasakyti ir apie (10) ir (11) formules, nes jos gautos naudojantis Φ reikšmėmis, apskaičiuotomis iš (17) pareinamybės.

Paskutiniu metu Sommerfeld'as[13] paskelbė teorinę Scherzer'o metodu gautą artutinę formulę (išsamaus pranešimo tuo tarpu dar nėra):

$$\Phi = \frac{3}{10} e^2 (36\pi n)^{\frac{1}{3}} (1 + 2an^{\frac{1}{3}}). \tag{18}$$

Čia n turi tą pačią reikšmę, kaip ir (3) formulėje, o $a = 0{,}5281 \cdot 10^{-8}$ cm. (vandenilio atomo spindulys). Pritaikę (4), įstatę konstantų reikšmes ir išreiškę voltais, gauname:

$$\Phi = 17{,}59\left(\frac{D}{M}\right)^{\frac{1}{3}} + 15{,}72\left(\frac{D}{M}\right)^{\frac{2}{3}}. \tag{19}$$

Šios formulės išvedimas remiasi apskaitymu darbo, kurį reikia atlikti iškeliant elektroną iš metalo į aplinką. Tai atlieka metale elektroną suskirstant be galo mažais trupinėliais, kuriuos po vieną iš metalo išnešioja į aplinką ir ten vėl elektroną sustato. Randa potencialų skirtumą tarp elektrono suskir-

stymo ir sustatymo vietų, o tai ir yra visas darbas, kurį elektronas privalo atlikti išsilaisvindamas iš metalo arba tas pats, kas ir išorinis išlaisvinimo darbas.

By kokiu metodu, kad sugebėtume rasti potencinę elektrono energiją metale, šią energiją paėmė su priešingu ženklu, gautume išorinį išlaisvinimo darbą φ. Jį galime apskaityti šiaip samprotaudami:

Imkime iš pradžios dvimatį kvadratišką metalo gardelį. Tegu jis yra tobulai izoliuotas ir elektronų skaičius yra lygus ionų skaičiui. Todėl šis gardelis yra elektriškai neutrali sistema. Visos jėgų linijos, išeinančios iš jonų, pasineria elektronuose. Taikindami Gauss'o teoremą uždaram paviršiui, kuriame randasi elektronas arba ionas, gauname:

$$\int E_n \, df = \mp 4\pi e.$$

Čia E_n yra elektrinio lauko statmeniška paviršiui komponenta, df — paviršiaus ploto elementas, o $4\pi e$ (e — elektrono įlydis) galima laikyti linijų skaičiumi pasineriančiu į elektroną (ženklas —) arba išeinančiu iš iono (ženklas +). Leiskime, kad elektronas randasi elementinio paviršiaus kvadrato centre. Taikindami Gauss'o teoremą paviršiui, kuriame randasi visi keturi elementinio kvadrato ionai ir jo centre esąs elektronas, gauname:

$$\int E_n df = 4\pi(4e - e) = 4\pi \cdot 3e.$$

Tai rodo, kad elementinio kvadrato centre esančiame elektrone pasineria $4\pi e$ jėgų linijų, išeinančių iš artimiausių ionų, o likusioji jėgų linijų dalis $4\pi.3e$ pasineria elementinio kvadrato išorėje esančiuose elektronuose. Iš to išeina, kad elektroną riša su artimiausiais ionais jėgų linijų skaičius $4\pi e$, o sistemai esant neutraliai, ir jėga rišanti elektroną su ionais tepriklauso tik nuo į jį pasineriančių jėgų linijų skaičiaus. Tokiu būdu išeina, jog elektronas yra veikiamas lygaus jam, bet priešingo ženklo, elektros įlydžio sukoncentruoto elementinio kvadrato viršūnėse esančiuose ionuose. Potencinė elektrono energija yra lygi darbui (paimtam su priešingu ženklu), reikalingam elektronui prašalinti iš metalo gardelio iki begalybės tomis sąlygomis, jei jis tebūtų veikiamas artimiausių ionų su bendru įlydžiu e. Šis

darbas, šalinant elektroną statmenai gardelio paviršiui, yra:

$$\Phi = e^2 \int_0^{\infty} \frac{x\,dx}{(x^2+p^2)^{\frac{3}{2}}}.$$

Čia x yra atitolinamojo elektrono atstumas nuo gardelio ir p — elementinio kvadrato įstrižainės pusė. Pointegrinė funkcija yra tolydinė ribose $0 < x < \infty$ ir taškuose 0 ir ∞ yra baigtinė, todėl ji yra tose ribose integruotinė. Suintegravę gauname:

$$\Phi = \frac{e^2}{p}. \tag{20}$$

Tai yra išorinis išlaisvinimo darbas išreikštas elektrostatiniais vienetais. Tą patį darbą išreikštą elektron-voltais[3]), gauname:

$$\Phi = \frac{300\,e}{p}. \tag{21}$$

Tai yra lygu taško potencialui išreikštam voltais, o potencialas išreikštas elektrostatiniais vienetais yra e : p.

Tie patys samprotavimai galioja ir trimačiui metaliniam gardeliui. Būtent, taško potencialą galime išreikšti (21) formule, kur p yra lygus taško nuotoliui nuo artimiausiųjų ionų. Tačiau apie šito metodo rezultatų teisingumą tegalėsime pasisakyti, kai juos palyginsime su naujausių griežtesnių metalų konstitucijos tyrimo metodų rezultatais, apie kuriuos ir kalbėsime atitinkamoje šio rašinio dalyje.

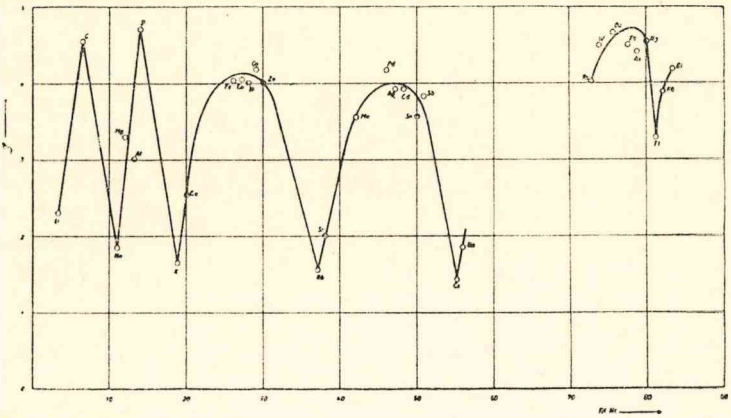
2. §. Norminis išlaisvinimo darbas ir ionizinimo potencialas.

Atomo ionizinimas ir elektrono išlaisvinimas iš metalo yra ekvivalentingi procesai. Pirmuoju atveju turime reikalo su pavieniu atomu, o antruoju — su tų pačių atomų sąjama. Abiem atvejais išimamas tos pačios orbitos elektronas, kuris laisvame atome vaidina valentingumo elektrono, o metale laidumo (arba

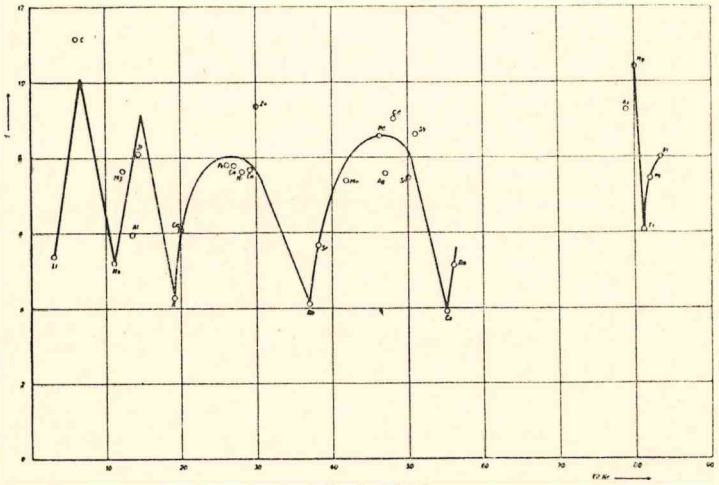
[3]) Šiame rašinyje, kaip yra įprasta, vietoje elektron-voltas sakoma tiesiog voltas.

laisvo) elektrono vaidmenį. Todėl reikėtų manyti, kad tarp ionizinimo energijos (potencialo) I ir norminio išlaisvinimo darbo φ turėtų būti ryšys. Teorija iki šiol tarp minėtų energijų nėra davusi jokio tiesioginio ryšio. Pamėginkime gauti empirinį φ ryšį su I.

Panašiai kaip Rother'as ir Bomke[6] atvaizduokime φ (1. brėž.) ir I (2 brėž.) voltais ordinatų ašyse ir elementų eilės



1. brėž.



2. brėž.

numerius abscisų ašyse. Ionizinimo potencialai imti iš M. Born'o[14] atomų savybių lentelės (išskyrus silicio jonizinimo

potencialą, kuris ten paduotas mažesnis), o išlaisvinimo darbai — iš įvairių originalinių darbų, kuriais esamomis aplinkybėmis buvo galima pasinaudoti, iš Landolt'o - Börnstein'o[15] tabelių ir iš Hd. d. Exp - Physik.[16]. Kaip jau aukščiau pažymėta, įvairūs eksperimentiniai φ duomenys nesutampa, todėl imta vidutiniai (ne grynai aritmetiška prasme, bet artimesnės reikšmės eksperimentiniai dažniau gaunamoms reikšmėms), iš 1.

1. lentelė.

Eil. Nr.	Metalas	λ voltais	φ eksperimentiniai duomenys voltais	$\varphi = 0{,}17\,\lambda^{\frac{3}{2}}$ voltais
3	Li	5,37	1,8 —2,3 —2,35	2,12
6	C	11,22	3,86—4,55—6,48	6,35
11	Na	5,12	1,82—1,82—2,46	1,97
12	Mg	7,61	3 —3,3 —3,3	3,57
13	Al	5,96	2,8 —3 —4	2,47
14	Si	8,12	? —4,7 —4,7	3,94
19	K	4,32	1,15—1,6 —2,24	1,53
20	Ca	6,09	1,77—2,5 —2,75	2,55
26	Fe	7,83	3,75 -4,04 —4,77	3,72
27	Co	7,81	4,05—4,05—4,28	3,71
28	Ni	7,61	3,55—4,0 —4,63	3,57
29	Cu	7,69	3,7 —4,2 —4,38	3,63
30	Zn	9,35	3,68—4,0 —4,1	4,86
37	Rb	4,16	1,0 —1,5 —2,19	1,44
38	Sr	5,67	2 —2 — ?	2,30
42	Mo	7,35	3,22—3,5 —4,48	3,39
46	Pd	8,5	4,2 —4,2 — ?	4,21
47	Ag	7,54	3,09—3,9 —4,08	3,52
48	Cd	8,97	3,6 —3,9 —4	4,56
50	Sn	7,37	3,55—3,55—3,8	3,40
51	Sb	8,5	3,65—3,8 —4	4,21
55	Cs	3,88	0,7 —1,4 —1,96	1,29
56	Ba	5,19	1,85—1,85— ?	2,01
73	Ta	—	? —4,01 —4,31	—
74	W	—	4,31—4,5 —5,3	—
76	Os	—	? —4,7 —4,7	—
78	Pt	—	4,03—4,5 —6,62	—
79	Au	9,2	4,04 -4,42—4,9	4 73
80	Hg	10,39	4,53—4,53— ?	5,69
81	T	6,08	? —3,3 —3,55	2,55
82	Pb	7,39	? —3,9 —	3,42
83	Bi	8,0	3,8 —4,2 —4,52	3,85

lentelėje sužymėtų, φ dydžiai. Ketvirtojo stulpelio kraštuose surašytos mažiausios ir didžiausios eksperimentinės φ vertės, o viduryje — reikšmės panaudotos 1. brėžinyje. Kuriam metalui φ duomenų per maža, ten pažymėta klausimo ženklu (Si, Sr, Pd, Ba, Ta, Os, Hg, Tl ir Pb).

Iš 1. lentelės matyti, kad eksperimentinės φ reikšmės svyruoja plačiose ribose. Bendrai imant, paklaida randasi 0,5—0,7 voltų ribose, o kai kuriems metalams pasiekia iki vieno volto. Todėl 1. ir 2. brėžiniuose nėra prasmės kreivės vesti preciziškai. Jos vestos tik apytikriai. Ionizinimo potencialų ir išlaisvinimo darbų eigos panašios ir dėl to, be abejo, ryšys privalo būti. Grafiškai vaizduodami φ ir I logaritmus gauname apytikrę pareinamybę:

$$\varphi = 0{,}171^{\frac{3}{2}}. \tag{22}$$

Iš šios formulės apskaičiuoti φ surašyti 1. lentelės penktajame stulpelyje. Palyginus tuos duomenis su eksperimentiniais φ duomenimis ir turint galvoje jų apytikrumą, galime daryti išvadą, jog iš (22) formulės gaunasi ne tik kitimo eiga teisinga, bet ir reikšmės neišeinančios iš matavimų paklaidų ribų, nes šiuo metu galima leisti φ svyravimas iki 25% vidutinės reikšmės. Didžiausias skirtumas gaunasi gyvsidabriui — 23% (jam teturime tik vieną fotoelektriškai nustatytą φ reikšmę, o termioniškai φ jam nenustatytas, nes jis paprastose temperatūrose yra skystas). Cinkui φ skiriasi 21% ir kadmiui 14%, o daugeliui metalų skirtumai nesiekia nė kelių nuošimčių.

Galime φ surišti su I sekančiais samprotavimais:

Įsivaizduokime, kad išimame iš metalo elektroną atlikdami darbą φ, taip pat iš to pat metalo išimkime joną atlikdami darbą φ^+ (iono išlaisvinimo darbą), tuomet metalo aplinkoje turėsime ionizintą atomą ir būsime atlikę darbą:

$$A_1 = \varphi + \varphi^+.$$

Galime eiti ir kitu keliu. Pirmiausia išimkime iš metalo neutralų atomą atlikdami darbą φ^x (sublimacijos šilimą) ir tuomet jį ionizinkime atlikdami darbą I. Dabar atliktas iš viso darbas:

$$A_2 = I + \varphi^x.$$

Tačiau vienu ir antru atveju atliktieji darbai privalo būti lygūs, nes procesų rezultatai yra tie patys, būtent: sudarome metalo aplinkoje ionizintą atomą. Todėl:

$$(23) \qquad \varphi + \varphi^{+} = I + \varphi^{x}.$$

Šią formulę pirmas gavo Shottky[17] sudėtingesniu, bet griežtesniu keliu. Ja naudojantis labai patogu gauti iono išlaisvinimo darbą φ^{+}, kuris eksperimentais yra labai sunkiai gaunamas. Metalams, kuriems I nežinomas, dedame (23) fomulėn, gautą iš (22):

$$I = 3{,}26\varphi^{\frac{2}{3}}$$

ir gauname:

$$(24) \qquad \varphi^{+} = 3{,}26\varphi^{\frac{2}{3}} + \varphi^{x} - \varphi.$$

Tais atvejais, kai nežinomas φ^{x}, patogu pasinaudoti apytikre Frenkel'io[18] formule:

$$(25) \qquad \varphi = \tfrac{5}{3}\varphi^{x}$$

Iš (24) ir (25) gauname pareinamybę:

$$(26) \qquad \varphi^{+} = 3{,}26\varphi^{\frac{2}{3}} - 0{,}4\varphi,$$

rišančią iono išlaisvinimo darbą su elektrono išlaisvinimo darbu tam pačiam metalui. Ši formulė praktikos reikalams taikintina, nors ji tėra tik apytikrė.

3. §. Išlaisvinimo darbas ir tūrių kitėjimo koeficientai. Kiti ryšiai.

Tūriai keičiasi slėgimui bei temperatūrai kintant. Todėl turime spudumo (kartais vartojamas spudumo modulis) ir nuo šilimos plitimo koeficientus. Kadangi metalų atomų koheziją reikia priskirti laidumo elektronams[4]), todėl reikia manyti, kad metalų atominis atstumas, atomams esant pusiausviroje,

[4]) Apie tai bus plačiau kalbama antrojoje šio rašinio dalyje.

yra metalų laidumo elektronų savybių funkcija. O kad išlaisvinimo darbas taip pat pareina nuo elektrono būklės metale, tai, be abejo, galime išreikšti φ ryšyje su metalų savybėmis, surištomis su tūrių kitėjimais.

Chittum'as[8] randa pareinamybę:

$$\varphi = C\left(\frac{K\ M}{D}\right)^{\frac{1}{3}}. \tag{27}$$

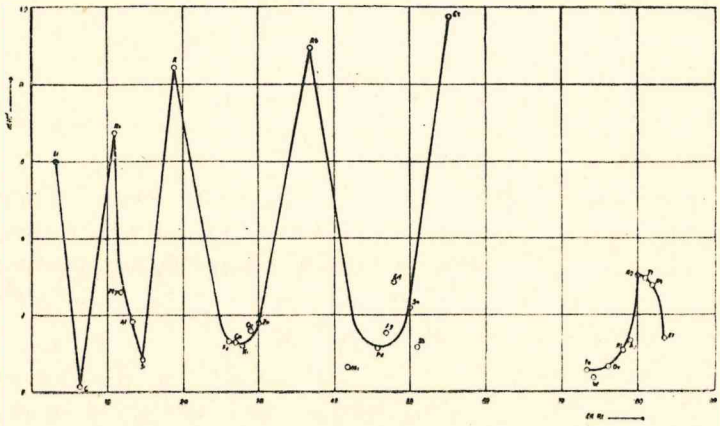
Čia C — konstanta, K — spudumo modulis, M — atominis svoris ir D — sūdrumas.

Bomke[8], grafiškai vaizduodamas, gauna

$$\Phi = 0{,}30k^{-\frac{1}{4}}. \tag{28}$$

Čia Φ — išorinis išlaisvinimo darbas voltais, k — spudumo koeficientas kg/cm^2.

Kadangi vienmatis nuo šilimos plitimo koeficientas α kinta (3. brėž.), elemento eilės numeriui kintant, taip pat, kaip



3. brėž.

ir spudumo koeficientas (Bomke[8] 1. brėž.), todėl savaime aišku, kad ryšys tarp Φ ir α turi egzistuoti. Grafiškai vaizduodami gauname proporcingumą:

$$\Phi = c\alpha^{-\frac{2}{5}}. \tag{29}$$

Čia C — konstanta.

Palyginę 1. ir 3. brėžinius, matome, kad φ kinta priešinga linkme, kaip α, todėl galime ieškoti φ su α empirinio ryšio. Jis yra šitoks:

(30) $$\varphi = 4{,}55 - 3{,}8 \cdot 10^{4}\alpha$$

kuris praktikos reikalams visai gerai tinka. Teorijai šis ryšys, išreikštas skirtumine forma, nieko naujo neduoda, todėl jis daugiau ir nediskutuojamas.

Iš kitų φ ryšių svarbi yra Volta potencialo v_{12} tarp dviejų metalų pareinamybė nuo šių metalų norminių išlaisvinimo darbų φ_1 ir φ_2. Richardson'as[19] gauna:

(31) $$v_{12} = \varphi_1 - \varphi_2 .$$

Pagal Sommerfeld'o elektroninę metalų teoriją gauna[20] tokią pat (31) pareinamybę. Ji taip pat pasitvirtina ir eksperimentiniais v_{12} ir φ duomenimis[21] kiek tai leidžia v_{12} ir φ matavimų tikslumas.

Dar pridėjus Spanner'o[22] empirinę formulę:

(32) $$\varphi = \frac{7}{4}\frac{N^{\frac{3}{2}}}{Z^{\frac{1}{2}}} + 1,$$

kur N — valentingumas ir Z — branduolio įlydžių skaičius, turėsime bene visus iki šiol gautus φ ryšius su kitomis metalų konstantomis, jei išleisime Wigner'o ir Bardeen'o apskaitymus, apie kuriuos, kaipo tampriai susijusius su metalų konstitucija, kalbėsime antrojoje šio rašinio dalyje.

II. Išlaisvinimo darbas ir metalų konstitucija.

4. §. Griežtesnė metalo elektrono bangos funkcija.

Kadangi metalai arti absoliutinio temperatūros nulio ne tik kad nenustoja metališkųjų savybių, bet dar jos labiau ryškėja, todėl lengva suprasti, kad elektronai metaluose prie absoliutinio temperatūros nulio nėra parimę, o turi kinetinės

energijos. Ši energija vadinama Fermi energija ir jos dydį nusako Fermi formulė:

$$F = \frac{3h^2}{10\,m}\left(\frac{3n}{4\pi G}\right)^{\frac{2}{3}}. \tag{33}$$

Čia pažymėjimai yra tie patys kaip ir (3) formulėje. F yra Fermi energija. Iš (3) ir (33) matyti, kad F sudaro $^3/_5\ \eta$.

Ta savybė, kad metalo elektronai prie 0°K turi kinetinės energijos, yra viena iš trijų svarbiausiųjų Fermi statistikos požymių. Antras požymis yra Pauli principas, kuris sako, kad elektronų bangos funkcija privalo būti antisimetriška, jei pavienių elektronų bangos funkcijos yra tiriamos priklausomybėje nuo keturių koordinatų (trijų svorio centro ir vienos sukinio koordinatos). Turint N elektronų sistemą, rezultuojančią bangos funkciją rašo:

$$\Psi(k_1\sigma_1,\ k_2\sigma_2,\ \ldots\ k_N\sigma_N;\ x_1s_1,\ x_2s_2,\ \ldots\ x_N s_N) = \tag{34}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix} \psi(k_1\sigma_1,\ x_1s_1) & \psi(k_1\sigma_1,\ x_2s_2) & \ldots & \psi(k_1\sigma_1,\ x_N s_N) \\ \psi(k_2\sigma_2,\ x_1s_1) & \psi(k_2\sigma_2,\ x_2s_2) & \ldots & \psi(k_2\sigma_2,\ x_N s_N) \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \psi(k_N\sigma_N,\ x_1s_1) & \psi(k_N\sigma_N,\ x_2s_2) & \ldots & \psi(k_N\sigma_N,\ x_N s_N) \end{vmatrix}$$

Čia ψ yra pavienių elektronų bangos funkcijos, priklausančios nuo sukinio kvantų skaičiaus σ, nuo sukinio koordinatos s, nuo bangų skaičiaus komponentų k_x, k_y, k_z (sutrumpintai rašoma viena raide k) ir nuo trijų elektrono svorio centro koordinatų x, y, z (sutrumpintai rašoma x). Ženkleliai 1——N rodo elektrono numerį. (34) funkcija yra antisimetriška, nes jei, pav., pakeisime x_1s_1 ir x_2s_2 vietomis, tai determinanto pirmasis ir antrasis stulpeliai pasikeis vietomis, o tai reiškia, kad determinanto, o tuo pačiu ir visos funkcijos ženklas pasikeičia. Iš kitos pusės (34) funkcijoje negali du elektronu būti vienos tos pačios bangos apibrėžtu, nes tai reikštų, kad determinanto dvi eilutės yra lygios ir tuomet determinantas turėtų būti lygus nuliui, t. y. (34) funkcija neegzistuotų.

Trečias Fermi statistikos požymis yra elektronų visiška laisvė. Tam tikslui realų metalo gardelį suidealina, būtent,

leidžia, kad visame metale teigiamas (ionų) elektros įlydis yra homogeniškai susiskirstęs. Tuomet pavieniam elektronui bangos lygtį rašo paprasta Schrödinger'io forma:

$$(35) \qquad \triangle\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E_0 - V_0)\psi = 0.$$

Čia V_0 — potencinė elektrono energija, E_0 — visa energija. Pačiai bangos funkcijai suteikia sekantį pavidalą:

$$(36) \qquad \psi = A_0 \exp[-2\pi i(\nu t - k_x x - k_y y - k_z z)]$$

su pastovia amplitude A_0. t yra laikas, o bangų skaičiaus komponentos k_x, k_y, k_z yra nustatytos šiomis sąlygomis:

$$(37) \qquad k_x = \frac{f_1}{Ga}; \qquad k_y = \frac{f_2}{Ga}; \qquad k_z = \frac{f_3}{Ga}.$$

Čia Ga yra kūbo briauna, kuriame telpa G^3 elementinių kūbų. f_1, f_2, f_3 ir G — sveiki skaičiai[5]), o a — gardelio konstanta. Visa energija E_0 turi pavidalą:

$$(38) \qquad E_0 = V_0 + \frac{h^2}{2m}(k^2_x + k^2_y + k^2_z).$$

Išvados, gautos suidealinus metalo gardelį, turi būti pataisytos, norint tirti realius gardelius. Įsivaizdinus, kad elektronai yra pasilaisvinę nuo atomų, ionai pasilieka apibrėžtuose taškuose sudarydami metalinį gardelį. Todėl tų ionų sudarytas elektros laukas kiekviename taške nėra toks pat, o kinta vietos atžvilgiu periodiškai su periodu lygiu gardelio konstantai a. Šioje srityje yra labai svarbūs Houston'o[23], Bloch'o[24], Peierls'o[25], Nordheim'o[26] ir Brillouin'o[27] darbai.

Kadangi potencialas metale kinta periodiškai, tai periodiškai kinta ir jame judančio elektrono potencinė energija V. Ją skirsto į dvi sudedamąsias dalis:

$$(39) \qquad V = V_0 + V^1(x, y, z).$$

---

[5]) Čia G nieko bendro neturi su G įeinančiu į (3) ir (33) formules.

Čia V_0 — vidutinis pastovaus dydžio potencialas, o V^1 (palyginti su V_0) yra mažas ir kinta su periodu a x, y ir z kryptyse. V^1 išreiškia Fourier'o eilute:

$$(40) \qquad V^1(x, y, x) = \sum_{\alpha\beta\gamma} V_{\alpha\beta\gamma} \exp\left[-\frac{2\pi i}{a}(\alpha x + \beta y + \gamma z)\right].$$

Čia α, β ir γ yra sveiki skaičiai.

Laiko, kad V^1 yra perturbuojanti energija. Kad V^1 mažas, tai ir perturbacija tėra maža. Todėl deda:

$$(41) \qquad {k^1}_x{}^2 + {k^1}_y{}^2 + {k^1}_z{}^2 = k_x{}^2 + k_y{}^2 + k_z{}^2 + \varepsilon$$

Čia ${k_x}^1$, ${k_y}^1$, ${k_z}^1$, yra silpnai perturbuotos bangos bangų skaičiaus komponentos. ε — labai mažas dydis. Tokiomis aplinkybėmis gauna, kad būtinai privalo būti išpildytos šios sąlygos:

$$(42) \qquad {k^1}_x - k_x = -\frac{\alpha}{a}; \quad {k^1}_y - k_y = -\frac{\beta}{a}; \quad {k_z}^1 - k_z = -\frac{\gamma}{a}.$$

Iš (41) ir (42) gauna:

$$(43) \qquad \frac{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2}{a^2} - 2\frac{k_x\alpha + k_y\beta + k_z\gamma}{a} = \varepsilon.$$

Brillouin'o[27] didelis nuopelnas yra tai, kad jis išaiškino (41), (42) ir (43) sąlygų fizikinę prasmę. Skaičiai α, β, γ, nustatydami plokštumų sistemą su pastoviais atstumais:

$$(44) \qquad \delta = \frac{a}{\sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2}},$$

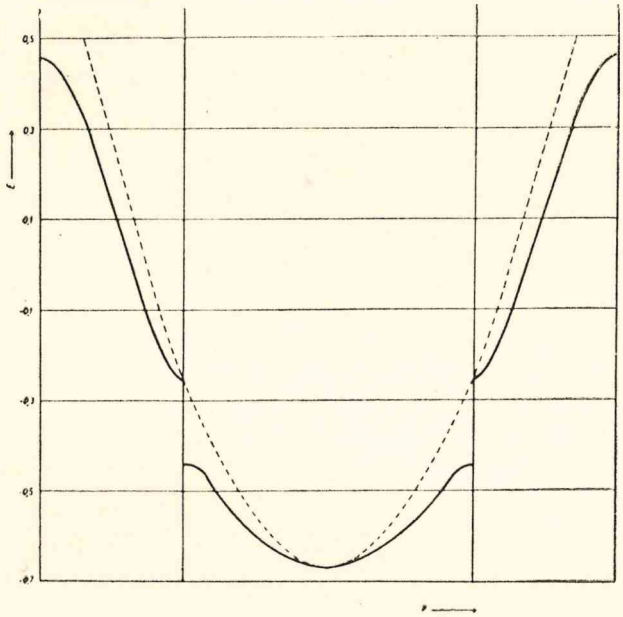
tuo pačiu nustato jų normalių kryptį. O bangų skaičiaus komponentos k_x, k_y, k_z, nustato bangos normalės kryptį. Tarp tų abiejų krypčių kampą pažymėjus ϑ, bangos ilgį — λ, (43) pareinamybė gauna pavidalą:

$$(45) \qquad \lambda - 2\delta\cos\vartheta = \varepsilon\lambda\delta^2$$

Čia $\varepsilon\lambda\delta^2$ yra labai mažas dydis.

(45) pareinamybė yra Bragg'o selektyviosios reflekcijos sąlyga. Todėl ši išvada ir rodo, kad metale tam tikros bangos

ilgis tam tikroje kryptyje negali egzistuoti. Tai reiškia, kad *realiame metalo gardelyje elektronų energijos spektras yra trukus*. Ta išvada yra labai svarbi metalų elektronų teorijai. Paskutiniųjų tyrimų dėka energijos spektrai ličiui ir natriui apytikriai gauti. 4. brėž. vazduoja ličio[28] elektronų energijos



4. brėž.

spektrą kryptyje 110. Ordinatų ašyje atidėta energija Rydberg'o[6]) vienetais, o abscisų ašyje atidėti momentai, gaunami iš bangų skaičiaus komponentų šiomis pareinamybėmis:

$$p_x = k_x h;\ p_y = k_y h;\ p_z = k_z h. \tag{46}$$

Kryptyje 110 $k_x = k_y$ ir $k_z = 0$. Todėl $p_x = p_y$ ir $p_z = 0$. Dabar Turėdami galvoje (37), gauname:

$$p = \frac{f_1 h}{Ga}\sqrt{2} \tag{47}$$

[6]) Rydberg'o energijos vienetas yra lygus vandenilio ionizinimo potenciałui 13,53 volt. Kartais Ry vadina atominiu vienetu, nors Hartree, atominius vienetus įvedęs, atominiu energijos vienetu lako 2 Ry = 27,06 volt.

Mažiausios energijos sritis gaunasi, kai

$$(48) \qquad -\frac{G}{2} < f_1 \leqq \frac{G}{2},$$

kuri sudaro pirmąją energijos *zoną* ir tęsiasi, kaip iš brėžinio matyti, nuo — 0,68 iki — 0,45 Ry. Nuo — 0,45 iki — 0,26 Ry yra uždrausta kryptyje 110 energijos sritis, o nuo — 0,26 Ry prasideda antroji energijos zona, atitinkanti didesnes absoliutines f_1 reikšmes.

4. brėžinio brūkšniuota parabolė duotų elektronų energijos ištisinį spektrą, jei jie metale nebūtų perturbuojami.

Priėmus periodinį gardelio potencialą, taip pat bangos funkcija reiškiama periodine forma:

$$(49) \qquad \psi = A(x, y, z) \exp\left[-2\pi i (\nu t - k_x x - k_y y - k_z z)\right].$$

Čia amplitudė $A(x, y, z)$ yra kintanti su periodu a x, y, z kryptyse.

Naudodamiesi aukščiau išdėstyta metalinio gardelio ir elektrono bangos funkcijos koncepcija, Wigner'as ir Seitz'as[29], [30], [31], [32] ir Slater'as[33] išdirbo metodą, kurio pagalba jau su pakankamu tikslumu galima nustatyti laidumo elektronų energijos lygmenis, o tuo pačiu ir metalinio gardelio ryšio energiją (sublimacijos šilimą) ir iš dalies elektrono išlaisvinimo darbą.

5. §. Wigner'o ir Seitz'o metodas ir iš jo sekantis išlaisvinimo darbo apskaičiavimas.

Žymiai aiškiau metališkos būklės svarbiausiąją ypatybę nustatė E. Wigner'as ir F. Seitz'as. Iki šiol skaičiavimai teatlikti natriui[29], [30], [31] ir ličiui[32]. Pagrindinė šių mokslininkų išvada yra ta, kad metalų atomų *kohezijos jėgos suvedamos į valentingumo elektrono energijos sumažėjimą*. Tai reiškia, kad valentingumo elektronas laisvame atome turi daugiau energijos, nekaip metališkoje būklėje. Šitas energijos skirtumas ir charakterizuoja metalo atomo sublimacijos energiją.

Remdamiesi faktu, kad tarpioninio atstumo viduryje pripildytos sferos elektronų bangos funkcijos išnyksta, autoriai prileidžia, kad šių elektronų energija nekinta. Iš kitos pusės,

jiedu gauna, kad valentingumo (laidumo) elektrono kinetinė energija yra mažesnė, kaip laisvame atome. Tai sutinka su Sommerfeld'o metalų teorijos išvadomis. Frenkel'is[34] laiko tai nesuprantama ir, jo nuomone, tai yra tik Sommerfeld'o teorijos apytikrumo išdava. Tačiau tą išvadą galime pateisinti ir tuo faktu, kad metale elektros potencialo nuopolis tarpioninio atstumo viduryje gali būti lygus nuliui, o tai reiškia, kad, esant ionams parimusiems, galime turėti ir elektroną parimusį (Griežtai imant, rimtis neįmanoma, nes tuomet elektronas būtų nepastovioje pusiausviroje, kas mažai tikėtina, nors vis tik galima). Tą patį, kaip ir Frenkel'is, tvirtina Fermi-Thomas'o metodo metalams taikinimo šalininkai. Bet šis metodas neduoda charakteringo metalams valentingumo elektrono energijos minimumo[35], todėl to metodo išvados negali būti taikomos nė kinetinei energijai.

Wigner'as ir Seitz'as suskirsto visą metalo tūrį (tiria tik šarminius metalus; jie kristalinasi vidaus centro kūbais) į tūrius, kurių kiekvieno viduje tėra tik po vieną atomą, o tų tūrių ribos yra plokštumos statmenai kertančios linijas, jungiančias atomą su 14 (8 artimesnieji atstumuose d ir 6 tolimesnieji atstumuose a) jo kaimyninių atomų. Tokiu būdu gauna, kad kiekvienas atomas yra apsuptas daugiasiene figūra. Ribinėms sąlygoms patenkinti reikalauja, kad daugiasienio sienų taškuose bangos funkcijos norminė išvestinė išnyktų. Šioms sąlygoms patenkinti autoriai įrodo, kad su nedidele paklaida galima daugiasienę figūrą pakeisti lygiatūriu rutuliu, kurio spindulys apibrėžiamas:

$$r_s = \left(\frac{3v_0}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}}. \tag{50}$$

Čia v_0 — atominis tūris lygus daugiasienio tūriui. Tokiu būdu apibrėžtą rutulį vadina s - rutuliu, o daugiasienį — s - daugiasieniu.

Randa, jog tikimybė, kad du elektronu su lygiagrečiais sukiniais būtų atstume r vienas nuo antro, yra:

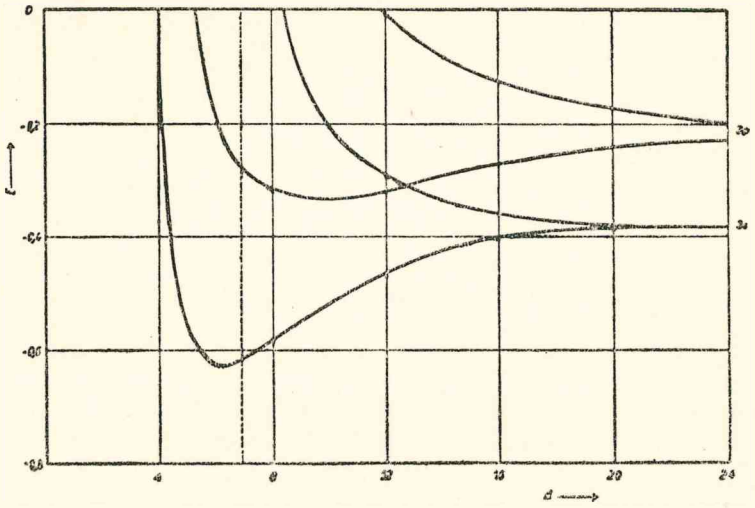
$$\frac{1}{2}\frac{e}{v_0}\left\{1 - 9\left[\frac{\sin\left(\frac{r}{d'}\right) - \left(\frac{r}{d'}\right)\cos\left(\frac{r}{d'}\right)}{\left(\frac{r}{d'}\right)^3}\right]^2\right\}. \tag{51}$$

Čia $d^1 = (v_0/3\pi^2)^{\frac{1}{3}}$. Lygiagrečių sukinių elektronai dėl tarp jų veikiančių atstūmimo jėgų negali būti vienas arti kito, todėl apie kiekvieną elektroną susidaro rutulys, kuriame nėra elektrono su lygiagrečiu sukiniu. Šį rutulį vadina Fermi ertme. Dėl jos pakinta elektrono potencinė energija dydžiu:

$$(52) \qquad -0{,}458\,\frac{e^2}{r_s}.$$

Jei elektronų sūdrumas visuose taškuose būtų vienodas, tai potencinė energija turėtų pavidalą:

$$(53) \qquad V(r) + \frac{3e^2}{4r_s} - (0{,}15f + 0{,}005)\frac{e^2}{r_s}.$$



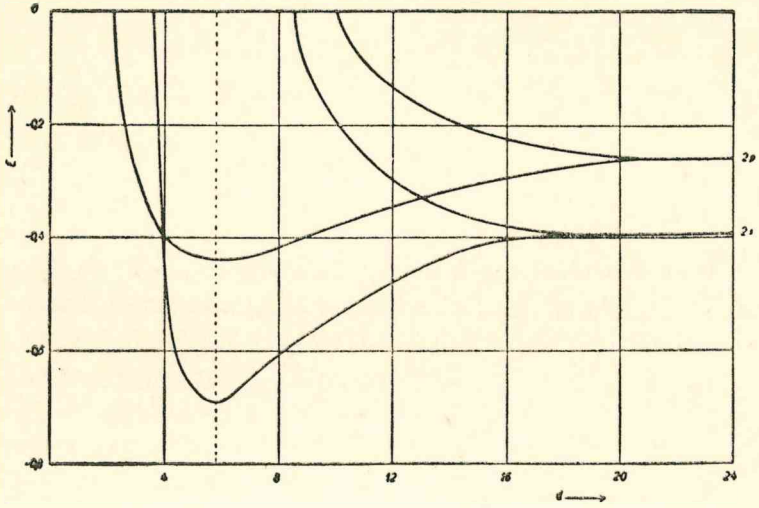
5. brėž.

Čia r yra elektrono s - rutulyje atstumas nuo iono centro, V(r) — potencinė elektrono energija iš atžvilgio į joną, o kitu du nariu duoda priedinę potencinę energiją dėl elektronų debesėlio s - rutulyje (f yra artimas vienetui).

(52) ir (53) suma duoda visą potencinę elektrono energiją:

$$(54) \qquad V(r) + \frac{3e^2}{4r_s} - (0{,}15f + 0{,}005)\frac{e^2}{r_s} - 0{,}458\,\frac{e^2}{r_s}$$

Randa, kad metališkoje būklėje mažiausia kinetinė elektrono energija yra nulis. Todėl mažiausia visa energija yra lygi potencinei energijai. Apatinės 5. (Na) ir 6. (Li) brėžinių kreivės duoda mažiausias elektrono energijas Rydberg'o vienetais, atitinkančias abscisų ašyse nurodytus atominius atstumus (kurie yra ekvivalentingi s-rutulių spinduliams), išreikštus Bohr'o vienetais[7]). Norminių atominių atstumų (pažymėtų brūkšniuotomis linijomis) aplinkumoje kreivės sutampa su (54) pareinamybės grafika. Reiškia, mažiausia energija su-



6. brėž.

tampa su potencine energija. Ličiui energijos minimumas atitinka norminį atominį atstumą, o natriui bent kiek pasiduoda į trumpesnių atominių atstumų sritį. Šitas energijos minimumas ir yra charakteringas metališkai būklei. Dėl tos išvados ir yra ypatingai svarbūs Wigner'o ir Seitz'o darbai.

Pridėjus prie potencinės energijos Fermi energiją, gauna visą elektrono energiją, kuri yra mažesnė už laisvo atomo valentingumo elektrono energiją. Šis skirtumas duoda sublimacijos energiją. Šią energiją gaudami žymiai mažesnę, kaip eks-

[7]) Bohr'o arba atominis ilgio vienetas yra lygus vandenilio atomo spinduliui $0{,}5281 \cdot 10^{-8}$ cm.

perimentiniai duomenys reikalauja, autoriai daro išvadą, kad aplink elektroną susidaro ne tik Fermi ertmė (dėl lygiagrečių sukinių), bet ir koreliacijos ertmė (dėl priešingų sukinių).

Priedinę energiją dėl koreliacijos ertmės vadina koreliacijos energija. Šios energijos esmė ir jos ieškojimas yra pati neaiškiausia Wigner'o ir Seitz'o darbų vieta. Taip, pav., visą skirtumą tarp eksperimentais gautos sublimacijos šilimos ir jų rastos vargu ar galima priskirti vien koreliacijos energijai. Iš kitos pusės, aukščiau minėtas prileidimas, kad pripildytų sferų elektronų energija nesikeičia, yra abejotinas. Chaklin'o[36] eksperimentai rodo, kad vario d - elektronai apytikriai seka Fermi pasidalinimą, o tai reikštų jų energijos sumažėjimą. Energijos skirtumas tarp valentingumo ir pirmojo pripildytos sferos elektrono natriui yra 3,9 kartų didesnis nekaip variui, tačiau dėl to nėra pagrindo tvirtinti, kad natrio pripildytos sferos elektronų energija visai nesikeičia. Šitas kitėjimas, be abejo, gali būti žymiai mažesnis kaip variui, kurio pripildytos sferos elektronai laikosi kaip pusiau laidininko. Todėl galimas dalykas, kad Wigner'o ir Seitz'o koreliacijos energijos dalis reikia priskirti pripildytos sferos elektronų energijos sumažėjimui. Taip pat ir P. Gombás[73], teoriškai skaičiuodamas, gauna sublimacijos šilimą kaliui daug mažesnę, nekaip reikėtų pagal eksperimentinius duomenis. Todėl galima manyti, kad virš minėti samprotavimai tinka ir šiam atvejui.

Viršutinės 5. ir 6. brėžinių linijos kartu su apatinėmis duoda J. C. Slater'o metodo (kuris yra ne kas kita kaip praplėstas Wigner'o ir Seitz'o metodas) rezultatus natriui apskaičiuotus paties metodo autoriaus[33], o ličiui Millman'o[28] skaičiuotus. Slater'as ima bangos funkciją valentingumo elektrono ne tik norminėje (natriui 3s, ličiui 2s), bet ir sužadintoje būklėje (natriui 3p, 3d... ir ličiui 2p, 2d...) iš viso ima aštuonias funkcijas. Iš brėžinių matyti, kad dideliems atominiams atstumams esant, elektrono energija ir norminėje ir sužadintoje būklėse tegali turėti griežtai apibrėžtą dydį (laisvas atomas), o atominiams atstumams mažėjant, kreivės šakojasi ir elektronas gali turėti energiją nurodytą dviem kreivių šakom (metališka būklė). Charakteringa yra tai, kad apatinė ličio 2p linija kerta apatinę 2s liniją, kas natriui nepasikartoja. Šiuo faktu remdamasis Frank'as[38] gražiai išaiškino iki šiol nesuprantamą

reiškinį, kad litis spaudžiamas darosi blogesnis elektros laidininkas.

Naudodamiesi Wigner'o ir Seitz'o skaičiavimų duomenimis Wigner'as ir Bardeen'as[39] apskaičiuoja šarminiams metalams išlaisvinimo darbą. Jiedu randa:

$$(55)\quad \varphi = I + H - \frac{2}{3}F - 0{,}6\frac{e^2}{r_s} + 0{,}458\frac{e^2}{3r_s} - \frac{e^2 r_s f'(r_s)}{3} + eD.$$

Čia I — ionizinimo potencialas, H — sublimacijos šilima, F — Fermi energija, r_s — s-rutulio spindulys $r_s f(r_s)$ yra koreliacijos funkcija, reprezentuojanti koreliacijos energiją pareinamybėje nuo r_s, o $f^1(r_s)$ yra išvestinė pagal n_e, kai $n_i = n_e$, kur n_i — metalo ionų, o n_e — elektronų skaičius [kai $n_i \neq n_e$, r_s keičiasi šiuo reiškiniu $(n_i/n_e)^{\frac{1}{3}} r_s$]. D yra dvigubo paviršiaus elektrinio sluogsnio momentas. Metalo paviršiuje potencialui puolant (baigiasi metalinis ionų gardelis) iki nulio, kraštutiniai elektronai tejaučia elektrinį ryšį tik iš vienos pusės ir todėl paviršiaus elektronų energijos lygmenys gali būti aukštesni, kaip metalo viduje. Paviršiuje elektronai gali rastis ir tokiuose energijos lygmenyse, kurie vidaus elektronams yra uždrausti (speciali paviršiaus elektronų[40] rūšis). Dėl to metalo paviršiuje susidaro dvigubas elektrinis sluogsnis, kuris didina išlaisvinimo darbą. Šio sluogsnio dydis, Schottky ir kitų nuo-

2. lentelė.

Metalas	Li	Na	K	Rb	Cs
φ pagal Wigner'ą ir Bardeen'ą . .	2,19	2,15	2,20	2,20	2,15
φ iš eksperimentų	2,28	2,25 2,46	2,24 2,17	2,19 2,16	1,96 1,87 1.81

mone, yra nuo 0,5 iki 1 volto, o šarminiams metalams jis artimas nuliui. Todėl, leisdami $D = 0$, apskaito išlaisvinimo dar-

bus šarminiams metalams, paduotus 2. lentelėje. Rezultatai[8]) nors pakankami, bet yra ir netikėtumo, nes kalio ir rubidžio išlaisvinimo darbai yra didesni už natrio, kas eksperimentais negaunama. Tačiau, turint galvoje, kad skaičiavimai tėra apytikriai rezultatų pakankamas atitikimas eksperimentus kalba už vartojamo metodo pamatuotumą.

6. §. Išlaisvinimo darbas ir metalo vidaus potencialo svyravimas.

5. ir 6. brėžinių apatinės kreivės (arti minimumo) duoda potencinės elektrono energijos dydį metale, atitinkantį abscisų ašyje nurodytą atominį atstumą. Tai reiškia, kad tokią energiją reikėtų priskirti parimusiam elektronui. Tačiau teoriniai samprotavimai leidžia tvirtinti, kad metale elektronai seka Fermi pasidalinimo dėsnį. Reiškia, metale elektronai turi kinetinės energijos, kurios jie nenustoja nė prie absoliutinio temperatūros nulio. Ši energija yra tarp nulio ir tam tikro maximalinio dydžio. Jei elektronai būtų visai laisvi, tai šis maximalinis dydis būtų nustatytas (3) formule. Tačiau 4-me paragrafe matėme, kad metale judančio elektrono potencinė energija kinta su periodu lygiu gardelio konstantai a. Todėl elektrono potencinė energija gali keistis tam tikrose ribose nuo mažiausios iki didžiausios reikšmės. Potencinė energija ten yra mažiausia, kur potencialas yra didžiausias, nes ionų elektrinis laukas yra teigiamas, o elektronas teigiamame lauke gauna neigiamą potencinę energiją. Mažiausią potencinę energiją elektronas turi būdamas arčiausia iono ir, priešingai, didžiausią potencinę energiją turi būdamas toliausia nuo iono. Galimuose artimiausiuose ir tolimiausiuose nuo ionų taškuose potencialus radę, tuo pačiu gausime atitinkamus tiems taškams potencinės energijos dydžius.

Metalo vidaus potencialams apskaičiuoti galime su tam tikru rezervu naudotis 1-ame § gauta (21) formule. Ji duoda

---

[8]) Wigner'as ir Bardeen'as išlaisvinimo darbų eksperimentinius duomenis vartoja žymiai didesnius, kaip šio rašinio 1. lentelėje surašytieji vidutiniai dydžiai. Bendrai imant, anglų ir amerikiečių darbuose užtinkami φ šarminiams metalams yra didesni, kaip vokiečių. Reikia manyti, kad būsime arčiau teisybės imdami vidutinius φ dydžius tokia prasme, kaip nusakyta 2-ame paragrafe.

potencinę elektrono energiją metale, kuriame elektronų ir jonų skaičiai yra lygūs. Ją taikindami tolimiausiems ir artimiausiems nuo jonų taškams, galime apskaičiuoti tų taškų potencialus. Šiems apskaičiavimams kriterijum gali būti 5. ir 6. brėžinių apatinių kreivių dalys, atitinkančios norminius atominius atstumus. Tų kreivių dalių taškai duoda potencines elektronų energijas s - rutuliuose, o tuo pačiu ir mažiausius potencinės energijos dydžius.

Pirmiausia rasime didžiausią potencinę elektrono energiją, o tuo pačiu mažiausią potencialą realiame metale. Tam visų pirma reikia rasti tolimiausią tašką nuo jonų, kurį galėtų užtikti elektronas judėdamas metale. Paviršiaus centrų kūbe šis taškas yra elementinio kūbo centre ir jo atstumas nuo ionų yra $\frac{a}{2}$. Todėl šiuo atveju į (21) formulę įeinąs dydis

$$p = \frac{a}{2} = \frac{d\sqrt{2}}{2}. \tag{56}$$

Ir atitinkamas mažiausias potencialas, išreikštas elektrostatiniais vienetais yra:

$$\Phi_{\min p} = \frac{2e}{d\sqrt{2}}. \tag{57}$$

Ženklas minp reiškia mažiausią potencialą paviršiaus centrų kūbams.

Vidaus centro kūbe toliausia nutolęs taškas randasi tiesiojoje, dalijančioje kūbo šoną pusiau, $\frac{a}{4}$ atstume nuo briaunos. Paprasti geometriniai samprotavimai duoda:

$$p = \frac{d\sqrt{5}}{2\sqrt{3}}. \tag{58}$$

Ir mažiausias potencialas:

$$\Phi_{\min v} = \frac{2e\sqrt{3}}{d\sqrt{5}}. \tag{59}$$

Čia ženklas min v reiškia mažiausią potencialą vidaus centro kūbams.

Norint rasti didžiausio potencialo tašką, reikalinga rasti tašką, kurį pasiekia elektronas turėdamas mažiausią poten-

cinę energiją. Tokiu tašku galime laikyti vidurį tarp artimiausių ionų. Tuomet

$$p = \frac{d}{2}. \tag{60}$$

Tai tinka ir paviršiaus ir vidaus centro kūbams. Ir didžiausias potencialas

$$\Phi_{max} = \frac{2e}{d}. \tag{61}$$

Į (57), (59) ir (61) formules įstatę e reikšmes, apskaičiavę voltais, o d išreiškę Angströmais, gauname:

$$\Phi_{min\,p} = \frac{20{,}25}{d}, \tag{62}$$

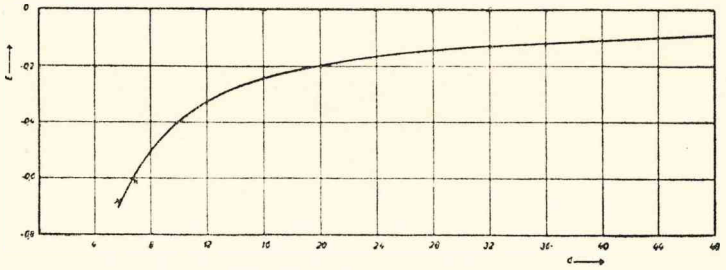
$$\Phi_{min\,v} = \frac{22{,}19}{d}, \tag{63}$$

$$\Phi_{max} = \frac{28{,}64}{d}. \tag{64}$$

3. lentelė duoda (4. ir 5. stulpelis) apskaičiuotus atitinkamus potencialus įvairiems metalams. Kaip jau aukščiau minėta, 5. ir 6. brėž. apatinių kreivių taškai duoda mažiausias potencines energijas. Būtent, tokią potencinę energiją turėdamas elektronas gali egzistuoti visame s—daugiasienyje, o tuo pačiu ir atstume $\frac{d}{2}$ nuo iono. Palyginus Wigner'io ir Seitz'o metodu gautas potencines energijas norminėse natrio ir ličio būklėse su mažiausiomis potencinėmis energijomis (didžiausiais potencialais paimtais su priešingu ženklu), apskaičiuotomis pagal (64) formulę, matyti, kad abeji rezultatai visai gerai sutampa. Mūsų apskaičiavimai duoda mažiausią potencinę energiją natriui - 0,58 Ry, ličiui - 0,70 Ry, o aukščiau minėtu metodu gauta: natriui - 0,60 Ry (Wigner'as ir Seitz'as) ir - 0,61 Ry (Slater'as), o ličiui - 0,70 Ry (Seitz'as) ir

- 0,68 Ry (Millman'as)[9]). Toks rezultatų sutapimas, turint galvoje, kad šiuo metu neturime priemonių tiksliau nustatinėti, reikia laikyti labai geru. Todėl tenka padaryti išvadą, kad aukščiau pavartotas labai paprastas metodas labai gerai tinka potencialams apskaičiuoti.

Potencinės energijos minimumą gauname elektronui esant atstume $\frac{d}{2}$ nuo ionų. Tokiu būdu išeina, kad elektronas arčiau iono kaip $\frac{d}{2}$ negali būti. Todėl atominis atstumas d yra charakterizuojanti metalą konstanta ta prasme, kad atomai susigrūpuoja į metališką gardelį taip, jog elektronų energijos lygmenys tik tiek tepažemėja, kad elektronas visuose s - daugiasienio taškuose galėtų egzistuoti. Šis galimumas realiuose gardeliuose yra savotiška riba, nes didelių išorinių jėgų reikia atominiams atstumams sumažinti.



7. brėž.

Iš kitos pusės galime atominius atstumus didinti, tuomet potencinė elektrono energija didėtų tiesiog proporcingai atominiam atstumui. Realiose aplinkybėse metalas susiskirstytų į atskirus atomus. Tačiau teorijoje galima leisti, kad tai neįvyksta. Tuomet, atominius atstumus didinant, laidumo elektronų sūdrumas artėtų nuliui, o tuo pačiu nuliui artėtų ir kinetinė elektronų (Fermi) energija, kaip tai seka iš (33) formulės. Šią išvadą patvirtina ir Wigner'as ir Seitz'as įrodydami, kad Fermi energija dar greičiau artėtų nuliui, nekaip (33) formulė reikalauja.

---

[9]) Čia paduotosios skaitmeniškos reikšmės pačių autorių, išskyrus Millman'ą, nėra duotos. Jos įvertintos iš duotųjų kreivių netiksliau kaip 0,01 Ry.

7. brėž. vaizduoja potencinės energijos didėjimą priklausomybėje nuo atominių atstumų. Ordinatų ašyje atidėta energija Rydberg'o vienetais, abscisų ašyje — atominiai atstumai Bohr'o vienetais. Kreivės taškai, atitinkantieji norminius ličio ir natrio atominius atstumus, visai gerai sutampa su atitinkamais 5. ir 6. brėžinių taškais. Natriui 5. brėž. atitinkamas taškas yra bent kiek žemiau 7. brėž. linijos, o ličiui — aukščiau, tačiau abiem atvejais yra visai arti linijos (7. brėž. tie taškai pažymėti kryžiukais). Toliau kreivė asimptotiškai artėja abscisų ašiai. Išeina, kad ir potencinė ir kinetinė elektrono energija (atominius atstumus be galo didinant) artėja nuliui. Tokiu būdu visa elektrono energija artėja nuliui, o tuo pačiu artėja nuliui ir išlaisvinimo darbas. Reiškia, energijos nulis yra savotiška metališkos būklės riba.

Palyginus skirtumus $\Phi_{max} - \Phi_{min}$ (3. lentelės 6. stulpelis) su išlaisvinimo darbais φ (7. stulpelis), matyti, kad šar-

3. lentelė.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Metalas	Kūbo rūšis	Atom. atstumas Angstr.	Φ_{max} voltais	Φ_{min} voltais	$\Phi_{max} - \Phi_{min}$ volt.	φ iš eksperimentų voltais	Φ_{dv} voltais	$\Phi_{max} + \Phi_{dv}$ voltais	η voltais	$\eta + \varphi$ voltais	Φ Scherzer'o metodu volt.
Li	Γ_c "	3,00	9,55	7,40	2,15	2,3	**0,15**	**9,70**	4,70	7,00	10,32
Na	„	3,67	7,80	6,05	1,75	1,82	**0,07**	**7,87**	3,15	4,97	8,02
Al	Γ_c '	2,86	10,01	7,08	2,93	3,0	**0,07**	**10,08**	5,59	8,59	11,54
K	Γ_c "	4,55	6,30	4,88	1,42	1,6	**0,18**	**6,48**	2,04	3,64	6,26
Ca	Γ_c '	3,97	7,21	5,10	2,11	2,5	**0,39**	**7,60**	2,97	5,47	7,75
Cu	„	2,54	11,28	7,97	3,31	4,2	**0,89**	**12,17**	7,03	11,23	13,39
Rb	Γ_c "	4,87	5,88	4,56	1,32	1,5	**0,18**	**6,06**	1,77	3,27	5,66
Mo	„	2,72	10,53	8,16	2,37	3,5	**1,13**	**11,66**	5,83	9,33	11,86
Pd	Γ_c '	2,73	10,49	7,42	3,07	4,2	**1,13**	**11,62**	5,89	10,09	11,93
Ag	„	2,88	9,95	7,03	2,92	3,9	**0,98**	**10,93**	5,50	9,40	11,42
Cs	Γ_c "	5,24	5,47	4,23	1,24	1,4	**0,16**	**5,63**	1,52	2,92	5,17
Ba	„	4,36	6,57	5,09	1,48	1,85	**0,37**	**6,94**	2,29	4,14	6,61
Ta	„	2,9	9,88	7,65	2,23	4,0	**1,77**	**11,65**	5,28	9,28	11,12
W	„	2,74	10,45	8,10	2,35	4,5	**2,15**	**12,60**	5,74	10,24	11,74
Pt	Γ_c '	2,77	10,34	7,31	3,03	4 5	**1,47**	**11,81**	5,96	10,46	12,02
Au	„	2,88	9,95	7,03	2 92	4,4	**1,48**	**11,43**	5,52	9,92	11,45
Pb	„	3,48	8,23	5,82	2,41	3,9	**1,49**	**9,72**	3,75	7,65	8,94

miniams (ir iš dalies žemės šarminiams) metalams apytikriai galioja:

(65) $$\Phi_{max} - \Phi_{min} \cong \varphi.$$

Tačiau tai tetinka tik šarminiams metalams dėl to, kad jų dvigubas paviršiaus elektrinis sluogsnis tėra visai mažas. Todėl bendrai visiems metalams privalėtų galioti ši pareinamybė:

(66) $$\varphi = \Phi_{max} - \Phi_{min} + \Phi_{dv} .$$

Čia Φ_{dv} yra dvigubo paviršiaus elektrinio sluogsnio dydis[10]). Pasinaudodami skirtumais $\Phi_{max} - \Phi_{min}$ ir eksperimentiniais φ duomenimis, apskaičiuojame Φ_{dv} (3. lentelės 8. stulpelis). Matyti, kad Φ_{dv} tik tantalui ir volframui teviršija 1,5 volto, o kitiems metalams

(67) $$0 < \Phi_{dv} < 1{,}5 \text{ volt.}$$

Tai pilnai sutinka su nuomone, kad Φ_{dv} dydis yra apie 1 voltą. Kadangi konkrečių duomenų apie Φ_{dv} iki šiol dar neturime, šitas apskaičiavimas įgyja nemaža reikšmės.

(66) pareinamybė lengva interpretuoti, kadangi ji kaip tik patvirtina aukščiau užakcentuotą faktą, jog nulinė elektrono energija yra metališkos būklės riba. Jei visa energija būtų didesnė už nulį arba lygi nuliui, tai ir išlaisvinimo darbas φ būtų lygus nuliui. Tuomet metalas savaime emituotų elektronus ir jis nustotų elektrinio neutralumo. Elektrono kinetinė energija tokiu būdu tegali siekti tik Φ_{min}, būtent, kol jo kinetinė energija neviršija mažiausio potencialo.

Jei nebūtų dvigubo paviršiaus elektrinio sluogsnio, elektronui išsilaisvinti iš metalo pakaktų kinetinės energijos Φ_{max}, nes tuomet jo kinetinė energija nebūtų mažesnė už didžiausią potencialą. Kinetinės energijos Φ_{min} gali elektronas turėti pats būdamas metale, todėl jam išlaisvinti reikėtų suteikti energijos $\Phi_{max} - \Phi_{min}$. Tai apytikriai galioja šarminiams metalams. Bendrai, dėl dvigubo paviršiaus elektrinio sluogsnio

---

[10]) Dvigubo eletrinio sluogsnio elektros sūdrumą galime laikyti pastoviu.

elektronas turėdamas kinetinės energijos Φ_{max} privalo dar turėti priedinės energijos Φ_{dv} minimam dvigubam sluogsniui nugalėti. Todėl iš viso pašalinėmis priemonėmis turi būti metalo elektronui suteikta $\Phi_{max} - \Phi_{min} + \Phi_{dv}$ energijos, kad jis galėtų išsilaisvinti iš metalo, o tai ir yra *išlaisvinimo darbas apibrėžtas (66) pareinamybe.* Iš aukščiau minėtų samprotavimų išeina, jog išorinis išlaisvinimo darbas

$$\Phi = \Phi_{max} + \Phi_{dv} . \tag{68}$$

Tokiu būdu rastieji išoriniai išlaisvinimo darbai surašyti 3. lentelėje (9. stulpelis). Taip pat paduoti η (10. stulpelis), apskaičiuoti iš (5) formulės, Φ — iš sumos $\eta + \varphi$ (11. stulpelis) ir Φ, apskaičiuoti iš (19) (Scherzer'o metodu gautos Sommerfeld'o) formulės (12. stulpelis). Iš lentelės matyti, kad (68) ir (19) formulių rezultatai (9. ir 12. stulpeliai) labai gerai sutampa. Šis sutapimas, reikia manyti, nėra pripuolamas, bet turi teorinį pagrindą. Todėl iš čia išeina, kad abu apskaičiavimo keliu yra teisingu.

Lyginant (68) formulės rezultatus su suma $\eta + \varphi$ (9. ir 11. stulpeliai), matyti, kad pakankamai tesutampa tik išskyrus šarminius ir žemės šarminius metalus, kuriems $\eta + \varphi$ teduoda perdaug mažas Φ reikšmes. Pagal Wigner'o ir Seitz'o teoriją, išorinis išlaisvinimo darbas Φ negali būti mažesnis už to paties metalo laisvo atomo ionizinimo potencialą. O šarminiams, išskyrus litį, ir žemės šarminiams metalams iš sumos $\eta + \varphi$ Φ gaunasi mažesnis už ionizinimo potencialą. Išeitų, kad šių metalų laidumo elektrono energija yra didesnė už laisvo atomo valentingumo elektrono energiją, o tai reikštų neigiamą metališko ryšio energiją ir pats metalas privalėtų subyrėti į laisvus atomus. Tačiau realybėje, nors šių metalų sublimacijos šilimos ir tėra nedidelės, vistik turime metališką būklę. Todėl iki šiol Φ apskaičiavimas iš sumos $\eta + \varphi$ tėra vartojamas tik kaipo metodinė priemonė geresnių duomenų neturint.

Iš (66) ir (68) matyti, kad vidaus išlaisvinimo darbas yra lygus Φ_{min}. Reiškia, mažiausio potencialo dydis duoda ribą didžiausiai kinetinei elektrono energijai. Ši išvada yra labai charakteringa, nes minėtoji riba apibrėžiama paties realaus metalo gardelio savybe.

(66) ir (68) pareinamybėmis išreikšti norminis ir išorinis išlaisvinimo darbai duoda jų ryšį su paties metalo vidaus potencialu ir su dvigubu paviršiaus elektriniu sluogsniu. Šiedu abu dydžiu priklauso nuo paties metalo konstitucijos. Todėl, tokiu būdu išlaisvinimo darbą interpretuodami, surišame jį su metalo konstitucija. Toks ryšys daro aiškesnę realaus metalo išlaisvinimo darbo esmę.

Santrauka

1. Apibūdintas elektrono išlaisvinimo darbas.

2. Paduoti iki šiol jau žinomieji išlaisvinimo darbo ryšiai su kitomis metalų konstantomis.

3. Grafiškai vaizduojant parodyta, kad tarp išlaisvinimo darbo ir ionizinimo potencialo ir tarp išlaisvinimo darbo ir vienmačio nuo šilimos plitimo koeficiento yra ryšiai. Rastos empirinės apytikriai galiojančios atitinkamos formulės.

4. Trumpai nušviestas tikslesnis metalo elektronų tyrimas ir paduoti Wigner'o ir Seitz'o, Slater'o ir Millmann'o darbų rezultatai.

5. Atsiželgiant į atominę metalo konstituciją rastas labai paprastas metodas metalo vidaus potencialui ir jo svyravimui apskaičiuoti. Gauta išvada, kad išlaisvinimo darbas yra lygus potencialo svyravimui metale, sudėtam su dvigubu paviršiaus elektrinio sluogsnio dydžiu.

Fizikos Katedros Vedėjui prof. Ig. Končiui dėkoju už tai, kad nežiūrint ypatingų finansinių Fizikos bibliotekos sunkumų, vistik aprūpino mane šiam rašiniui reikalinga literatūra. Jam ir Dr. P. Braždžiūnui tariu nuoširdų padėkos žodį už vertingus patarimus ruošiant šį rašinį spaudai.

Kaunas, V. D. U. fizikos laboratorija,
spalio mėnuo.

The dependence of the work function from other metallic constants and metallic constitution.

Summary.

1. The work function (φ) is characterized.

2. The relations between the work function and other metallic constants at present known are given.

3. By means of graphical representation some relations are shown between the work function and the ionisation potential as well as between the work function and the linear expansion coeficient. Some empyrical expressions between these constants are found.

4. A more rigorous method is briefly described to examine the metallic electrons. The results obtained by Wigner, Seitz, Slater and Millman are exposed.

5. With respect to the atomic constitution of metals a very simple method is derived for calculating the potential energy of metallic electrons. The inner potential Φ in any point of metal is found to be expressed by

$$\Phi = \frac{e}{p}, \tag{1}$$

where e is electronic charge and p the distance of a point from nearest ions. When $p = d : 2$ (d beeing mutual distance between two nearest metalllic ions) the potential (Φ_{max}) corresponds to the potential electronic energy of sodium — 0,58 and of lithium — 0,70 Rydberg energy units. The relationship (1) applied to the farthest points from the ions yields Φ_{min}. Finally the relationship has been found:

$$\varphi = \Phi_{max} - \Phi_{min} + \Phi_{dv}, \tag{2}$$

where Φ_{dv} is the magnitude of the double layer. Using the difference $\Phi_{max} - \Phi_{min}$ together with the experimental

data for work function φ the values of Φ_{dv} (see 3. lentelė) are computed for various metals. It is seen that except Ta and W

$$0 < \Phi_{dv} < 1{,}5 \text{ volt.}$$

This fact supports the opinion stated by Schottky and other authors, that Φ_{dv} should be of the order of magnitude about 1 volt. Eventually physical interpretation of the relationship (2) is given.

I should like to express my cordial thanks to Professor Ig. Končius, the head of the Department of Physics, for enabling me to carry out this study, in spite of financial diffuculties hampering the library of the Department. To him and to Dr. P. Braždžiūnas I am indebted also for their helpful advices in preparing this manuscript.

Physical Laboratory of the
University in Kaunas.
October 1935.

Literatūra — Literature.

1. A. Sommerfeld. ZS. f. Phys. *47*, 1, 1928.
2. Ig. Tamm ir D. Blochinzew. ZS. f. Phys. *77*, 774, 1932.
3. C. V. Kent. Phys. Rev. *22*, 479, 1923.
4. W. Schottky. ZS. f. Phys. *14*, 63, 1923.
5. E. N. Gapon. ZS. f. Phys. *44*, 535, 1927.
6. Fr. Rother ir H. Bomke. ZS. f. Phys. *86*, 231, 1933.
7. A. Sommerfeld. Naturwissensch. *22*, 49, 1934.
8. H. Bomke. SZ. f. Phys. *90*, 542, 1934.
9. W. Distler ir G. Mönch. ZS. f. Phys. *84*, 271, 1933.
10. J. R. Tillman. Phil. Mag. *18*, 656, 1934.
11. H. Farnsworth. Phys. Rev. *40*, 684, 1932.
12. A. K. Denisoff ir O. W. Richardson. Proc. Roy. Soc. *148*, 533, 1935.
13. A. Sommerfeld. La théorie des électrons dans les métaux. 31 p. Basileae, 1934.
14. M. Born. Moderne Physik. 132— 134 p. Berlin, 1933.
15. Landolt - Börnstein. Physikalische - Chemische Tabellen. 5. leidimas. Berlin, 1923—1931.
16. Wien - Harms. Handbuch d. Exp - phys. XII t. II d. Leipzig, 1934; ir ten pat XIII t. II d. Leipzig, 1928.
17. W. Schottky. Ann. d. Phys. *62*, 113, 1920.
18. J. I. Frenkel. ZS. f. Phys. *59*, 649, 1930.
19. O. W. Richardson. Emission of Electricity from Hot Bodies. 2. leid. 41 p. London, 1921.
20. C. Eckardt. ZS. f. Phys. *47*, 38, 1928.
21. H. Kösters. ZS. f. Phys. *66*, 807, 1930.
22. H. I. Spanner. Ann. d. Phys. *75*, 609, 1924
23. W. V. Houston. ZS. f. Phys. *48*, 449, 1928.
24. F. Bloch. ZS. f. Phys. *52*, 555, 1928.
25. R. Peierls. Ann. d. Phys. *4*, 121, 1930.
26. L. Nordheim. Ann. d. Phys. *9*, 607, 1931.
27. L. Brillouin. Quantenstatistik. Berlin, 1931.
28. J. Millman. Phys. Rev. *47*, 286, 1935.
29. E. Wigner ir F. Seitz. Phys. Rev. *43*, 804, 1933.
30. E. Wigner ir F. Seitz. Phys. Rev. *46*, 509, 1934.

31. E. Wigner. Phys. Rev. *46*, 1002, 1934.
32. F. Seitz. Phys. Rev. *47*, 400, 1935.
33. J. C. Slater. Phys. Rev. *45*, 794, 1934.
34. J. Frenkel. ZS. f. Phys. *47*, 819, 1928.
35. J. C. Slater ir H. M. Krutter. Phys. Rev. *47*, 559, 1935.
36. F. C. Chalklin. Nature, 135, 998, 1935.
37. P. Gombás, ZS. f. Phys. *94*, 473 ir *95*, 687, 1935.
38. N. H. Frank. Phys. Rev. *47*, 282, 1935.
39. E. Wigner ir J. Bardeen. Phys. Rev. *48*, 84, 1935.
40. A. W. Maue, ZS. f. Phys. *94*, 717, 1935.

Dr. Antanas Puodžiukynas

Elektrinės paladžio varžos ir jo struktūros kitimas.

Die Aenderung des elektrischen Widerstandes und der Struktur des Palladiums.

Elektrinės paladžio varžos ir jo struktūros kitimas.

ĮŽANGA.

Dujos yra metalų paviršiaus adsorbuojamos arba gali net įsiskverbti į jų vidų, t. y. gali būti absorbuojamos. Adsorbuotų dujų įtaka metalų varžai yra mažai tyrinėta. H. Döbretsberger'is[1]), pasinaudojęs Skin - efektu, tyrinėjo adsorbuotų dujų įtaką platinos varžai. Jis konstatavo, kad adsorbuotos azoto dujos padidina platinos vielos varžą iki 0,71%, o adsorbuotas anglies dvideginis iki 0,27%. Anglies dvideginio adsorbcijos atveju gauta kartais net varžos sumažėjimas. Platinos - vandenilio adsorbcijos atveju gauta žymiai didesnis (2,1%) varžos pakilimas, bet tatai gal todėl, kad platina vandenilį ne vien adsorbuoja, bet ir absorbuoja.

Tarp adsorbcijos ir absorbcijos procesų praktiškai sunku nustatyti ribą, nes dujos pirmiau yra metalo paviršiaus adsorbuojamos ir tik paskiau įsiskverbia į jo vidų. Todėl ten, kur šiedu procesai neišskiriami, kalbama tik apie okluziją. Okluduotų dujų įtaka metalų varžai yra jau sistemiškai tyrinėta ir dažnai gauta žymūs varžos pasikeitimai. Antai, okluduotas vandenilis padidina paladžio vielos varžą net apie 1,69 karto. Kompaktiškoj formoj metalo paviršius, lyginant su jo tūriu, yra gana nedidelis. Remiantis Döbretsberger'io tyrimais, galima manyti, kad metalo paviršiaus adsorbuotas dujų sluoksnis žymesnės įtakos varžai neturi. Tik į metalo vidų įsiskverbusios dujos, tiesiogiai ar netiesiogiai, daugiau keičia metalo atsparumą elektros srovei.

Adsorbcijos procesas yra kūnų paviršiaus jėgų padaras, todėl visi kūnai, susidurdami su dujomis, gali daugiau ar mažiau jų adsorbuoti. Bet patekusios ant metalo paviršiaus dujos ne visuomet gali įsiskverbti į jo vidų. Daugelis metalų dujas absorbuoja tik keičiant spaudimą ir temperatūrą. Todėl tiriant

---

[1]) H. Döbretsberger, Z. f. Physik, 334. 65. 1930.

metalų varžos pareinamybę nuo dujų absorbcijos, dažnai tenka pasirinkti ir metalą ir dujas.

Seniai yra žinoma, kad paladis okluduoja didelį kiekį vandenilio[2]). Kaitinant paladį vandenilio atmosferoje, redukuojant jo oksidą vandeniliu arba kraujant elektrolitiškai, t. y. sujungiant apkraujamą vielą ar plokštelę su katodu ir leidžiant per parūgštintą vandenį elektros srovę, galima atsiekti, kad metalas sugers vandenilio daugiau kaip 900 savo tūrių. E. Műller'io ir K. Schwabe[3]) tyrimai parodė, kad visi platinos grupės metalai: Ru, Rh, Os, Ir ir Pt okluduoja nemažiau vandenilio negu paladis. Skirtingi yra tik okluzijos komponentai. Rutenis, rodis, osmis ir iridis palaiko vandenilį tik savo paviršiuje, t. y. jį adsorbuoja, platina iš dalies adsorbuoja, iš dalies absorbuoja, o paladis, net kompaktiškoj būklėj, apie 99% vandenilio absorbuoja. Sumažinus spaudimą iki 10^{-4} mm., paladis atiduoda bemaž visą absorbuotą vandenilį, todėl net proceso eigoje lengvai galima sekti jo varžos kitimą.

Varžos kitimas. Įvairių metalų varžos pareinamybė nuo okluduotų dujų kiekio yra jau sistemiškai tyrinėta, bet ligi šiol įvairių tyrinėtojų neprieita prie vieningos išvados, nes okluduotos dujos ne visuomet vienoda linkme keičia metalų varžą. Daugeliu atvejų metalų varža, didėjant okluduotų dujų kiekiui, didėja, bet yra atvejų, kad, didėjant koncentracijai, varža puola. Net paladžio - vandenilio sistemos tyrimai ne visais atvejais duoda vienodus rezultatus. Todėl metalų okluzijos - varžos duomenų interpretacija įvarių autorių yra gana skirtinga.

Didėjant vandenilio koncentracijai, paladžio varža didėja. Paprastai vandeniliu prisotinto paladžio varža padidėja 1,6—1,8 karto. Tik R. K. Koch'as[4]) ir A. Puodžiukynas[5]) konsta-

---

[2]) Platų darbų sąrašą apie paladį - vandenilį laikotarpiui nuo 1834 m. iki 1900 m. duoda E. Bose, Z. f. physik. Chem. 34. 701. 1900; nuo 1900 m. iki 1921 m. L. W. Mc. Keehan, Physik. Rev. 21. 334. 1923. Tyrimų rezultatus išsamiai duoda Gmelins, Handbuch der anorg. Chemie, 8 laida, 1927 m.

[3]) E. Müller u. K. Schwabe, Z. f. Elektrochemie. 35. 165. 1929 ir Z. f. physik. Chemie, 154. 143. 1931.

[4]) R. K. Koch, Ann. d. Physik, 54. 1. 1917.

[5]) A. Puodžiukynas, Z. S. f. Physik, 3. 253. 1927.

tuoja, kad varža padidėja 2,04 — 2,1 karto. A. Puodžiukynas didesnį varžos pakilimą gavo tuo būdu, kad firmos pagamintą paladžio vielą bombardavo gyvsidabrio ionais, stipriai išjudino metalo struktūrą ir, gal būt, nukrovė joje buvusį vandenilį. Taip paruoštą vielą kaitinant vandenilio atmosferoje, gauta didesnis varžos pakilimas. F. Fischer'is[6]), apkraudamas paladžio vielą vandeniliu elektrolitiškai, randa, kad iki 30 metalo okluduotų dujų tūrių varža didėja staigiau, paskiau lėčiau ir nuo 30 iki 900 tūrių kyla proporcingai okluduoto vandenilio koncentracijai. F. Fischer'is nustato net sąryšį tarp koncentracijos ir varžos: $\frac{w_1}{w_0} = a + bH$, kur w_0 — pradžios varža, w_1 — padidėjusi varža, a ir b — konstantos ir H — okluduoto vandenilio tūris, išreikštas tyrimams paimto metalo tūriais. Naudojantis šia formule, iš varžos pasikeitimų vėliau buvo daugelio apskaičiuojama paladžio okluduotų dujų kiekis.

Didinant kraujamąją srovę, panašiai kaip didinant spaudimą, kompaktiškas paladis okluduoja vandenilio žymiai daugiau. I. O. Linde ir G. Borelius[7]) apskaičiuoja, kad vieno ampero kraujamoji srovė, bėganti 1 cm.^{2} skerskrodžiu, yra ekvivalentinga 12.000 $\frac{atm.}{cm^2}$ spaudimui. Bet vartojant stipresnes kraujamąsias sroves ir jėga įspaudžiant vandenilį į paladį, gaunama visai priešingas varžos efektas.

D. P. Smith'as ir F. H. Martin'as[8]), F. A. Harding'as ir D. P. Smith'as[9]) konstatuoja, kad okluduotas vandenilis paladžio varžą didina tik iki sotinimo ribos. Padidinus kraujamąją srovę ir atsiekus persotintą būklę, varža žymiai puola. Vartodami 3,1 $\frac{amper.}{cm^2}$ kraujamąją srovę, jie gavo varžos sumažėjimą iki 1,35 pradžios varžos. Atsimenant, kad, kraujant paladį vandeniliu elektrolitiškai, jo varža pakyla ligi 1,69 pradžios varžos, toks varžos sumažėjimas yra gana žymus. I. O. Linde

---

[6]) F. Fischer, Ann. d. Physik, 20. 503. 1906.

[7]) I. O. Linde ir G. Borelius, Ann. d. Physik, 84. 747. 1927.

[8]) D. P. Smith a. F. H. Martin, Journ. Amer. Chem. Soc. 38. 2577. 1919.

[9]) F. A. Harding a. D. P. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. 40. 1508. 1918; D. P. Smith, Proc. Nat. Acad. Amer. 7. 28. 1921.

ir G. Borelius[10]), persotinę paladį vandeniliu, gavo, panašiai kaip D. P. Smith'as, varžos sumažėjimą, o išjungę kraujamąją srovę, staigų varžos pakilimą. Nuodugniai šį reiškinį ištyrė A. Coehn'as ir W. Specht'as[11]) ir A. Coehn'as ir H. Jürgens'as[12]). Jie konstatuoja, kad maksimalį persotinimą duoda jau $1\,\frac{amp.}{cm^2}$ kraujamoji srovė. Ši srovė įspaudžia vandenilio 115 tūrių daugiau, negu kraujant silpna elektros srove. Toliau ir žymiai didinant srovę, vandenilis į paladį neįspaudžiamas. Per sotinimo ribą įspaustas vandenilis paladžio varžą sumažina nuo 1,69 iki 1,41 pradžios varžos. Tai yra minimalė riba, nes toliau didinant kraujamąją srovę, paladis vandenilio neokluduoja, ir varža visą laiką lieka pastovi. Išjungus elektros srovę, paladis atiduoda visą per sotinimo ribą įspaustą vandenilį, ir jo varža pakyla ligi maksimalės sotinimo ribos, t. y. 1,69 pradžios varžos. Čia yra visai priešingas paladžio varžos kitimas tam, kokį gauname, okluduojant (arba atiduodant) vandenilį iki sotinimo ribos. Smith'as[13]) mano, kad okluduotas vandenilis paladžio varžą iš viso sumažina. Okluduojant vandenilį iki sotinimo ribos, pastebimas varžos padidėjimas, esąs tik struktūros kitimo vaisius. Diskusijose su Coehn'u[14]) jis šią mintį griežtai palaiko ir mėgina ją paremti naujais paladžio-deguonies okluzijos tyrimais[15]). Voltmetre, sujungus paladžio vielą su anodu, prie jos išsiskiria deguonis, kurį viela, panašiai į vandenilį, okluduoja. Didėjant okluzijai, paladžio varža mažėja. Nutraukus kraujamąją srovę, deguonis difunduoja iš paladžio laukan, ir vielos varža mažėja. Tatai Smith'as laiko rimtu įrodymu, kad okluduotos dujos paladžio varžą mažina. Coehn'as šiuos duomenis aiškina visai priešingai. Paladžio varža puola ne dėl deguonio okluzijos, bet todėl, kad deguonis, gal būt, susijungia su vandenilio likučiais, esančiais metale. Mažėjant vandenilio kiekiui, turi mažėti ir metalo varža. Tai būtų ne okluduoto deguonio, o atiduoto vandenilio varžos efektas. Tik

---

[10]) I. O. Linde u. G. Borelius, l. c.

[11]) A. Coehn u. W. Specht, Z. f. Physik, 62. 1. 1930.

[12]) A. Coehn u. H. Jürgens, Z. f. Physik, 71. 179. 1931.

[13]) D. P. Smith, Z. f. Physik, 69. 253. 1931.

[14]) A. Coehn, Z. f. Physik, 78. 824. 1932.

[15]) D. P. Smith, Z. f. Physik, 78. 815. 1932.

visai neaišku, kokiu būdu, nutraukus kraujamąją srovę, varža vėl galėtų kilti į viršų. Tektų prileisti, kad paladis vandenilį okluduoja tiesiai iš skysčio. Bet toks prileidimas yra visai neįmanomas.

Norėdamas ištirti paladžio varžos kitimą okluduojant įvairias dujas, jau ankstyvesniame savo darbe[16]) vartojau chemiškai grynas azoto ir argono dujas. Kaitinant neaktyvintą vielą azoto ar argono dujose, negauta kiek žymesnio varžos pasikeitimo. Tik išjudinus paladžio vielos struktūrą gyvsidabrio ionų bombardavimu arba vandenilio apkrovimu ir nukrovimu vakume ir vėliau, kaitinant ją azoto dujose, buvo gauta žymus varžos pakilimas. Iš to buvo padaryta išvada, kad paladis azoto dujas okluduoja ir šios keičia metalo varžą ta pačia linkme kaip vandenilis.

M. E. Klarmann'as[17]) aktyvintą paladį kaitino argono ir neono dujose ir konstatavo, kad metalo varža žymiai pakilo. Tatai rodytų, kad ir šios dujos keičia paladžio varžą panašia linkme kaip vandenilis. Naudodamasis Fischer'io dėsniu iš varžos pasikeitimo apskaičiuoti okluduoto vandenilio kiekį, Klarmann'as nustato, kad paladis gali okluduoti 319 argono tūrių ir 446 neono tūrius.

Paladžio - sidabro ir paladžio - aukso lydiniai taip pat okluduoja žymų vandenilio kiekį. Didinant sidabro ar aukso % lydinyje, vandenilio okluzija mažėja ir prie 70% vandenilis bemaž visai neokluduojamas. Paladžio - sidabro lydinio varža, okluduojant lydiniui vandenilį, kinta tokia pat linkme kaip gryno paladžio. A. Coehn'as ir H. Jürgens'as[18]) parodė, kad paladžio - sidabro lydinius iki 50% sidabro galima, panašiai kaip gryną paladį, vandeniliu persotinti. Lydinio varža persotintoj būklėj iki tam tikros ribos mažėja, o toliau, net didinant kraujamąją srovę, lieka pastovi. Toks lydinio varžos kitimas yra visiškai panašus į gryno paladžio varžos kitimą.

I. Wortmann'as[19]) tyrė paladžio - aukso lydinį. Apkraudamas vandeniliu paladžio - aukso lydinio vielas, kuriose buvo

---

[16]) A. Puodžiukynas, l. c.

[17]) M. E. Klarmann, Z. f. Physik, 65. 358. 1930.

[18]) A. Coehn u. H. Jürgens, l. c.

[19]) I. Wortmann, Ann. d. Physik, 233. 18. 1933.

primaišyta 10%, 15%, 30% aukso, jis gavo varžos padidėjimą, bet vieloms, kuriose buvo primaišyta 40%, 50%, 60% aukso, gavo varžos sumažėjimą. Šis faktas rodytų, kad paladžio - aukso lydinių varža, okluduojant jiems vandenilį, gali ne vien didėti, bet ir mažėti. Tatai būtų priešinga pažiūrai, kad okluduotas vandenilis metalų varžą didina ir nesutaptų su A. Coehn'o ir H. Jürgens'o[20]) paladžio - sidabro lydinių tyrimo rezultatais. Remdamasis I. O. Linde's[21]), B. Svensson'o[22]) ir kitų autorių tyrimais bei mintimis, Wortmann'as savo duomenis taip interpretuoja. Paladžio - aukso lydinio vienas Au komponentas ir vienas Pd komponentas yra diamagnetinėj būklėj, o trečiasis — Pd komponentas yra paramagnetinėj būklėj. Apkraujant vandeniliu paladis, proporcingai okluduoto vandenilio kiekiui, netenka savo paramagnetinių savybių ir pereina į diamagnetinę būklę. Galima manyti, kad Pd paramagnetinis komponentas lydiniuose varžą stipriau padidina negu diamagnetinis. Apkraujant vandeniliu $^{60}/_{40}$, $^{50}/_{50}$, $^{35}/_{65}$ paladžio - aukso lydinius, jie netenka paramagnetinių savybių ir todėl jų varža tiek sumažėja, kad net persveria varžos pakilimą nuo okluduoto vandenilio. Šiaip okluduotas vandenilis, Wortmann'o nuomone, ne vien gryno paladžio, bet ir lydinių varžą turėtų padidinti.

Skaitlingais röntgenografiškais tyrimais[23]) nustatyta, kad paladis kristalinasi kūbais, kuriuose atomai yra centruoti kristalo išorės plokštumose. Apkraujant vandeniliu, paladžio kristalų gardelis yra išplečiamas ir atomų atstumas vienas nuo antro padidėja 3%, trumpiau tariant, 3% padidėja gardelio konstanta. Metalo kristalų gardelį gali išplėsti ar deformuoti svetimi atomai, įsibraudami į jo vidų. Todėl paladžio kristalų gardelio išsiplėtimą galima aiškinti vandenilio atomų įsibrovimu į jo gardelį. Bet vandenilio atomai neužima paladžio atomų vietos, nesudaro bendro tvarkingo paladžio-vandenilio junginio

---

[20]) A. Coehn u. H. Jürgens, l. c.

[21]) I. O. Linde, Ann. d. Phys. 219. 18. 1932.

[22]) B. Svensson, Ann. d. Phys. 14. 699. 1932.

[23]) L. W. Mc. Keehan, Phys. Rev. 21. 334. 1923; M. Jamada, Phil. Mag. 45, 241. 1923; F. Krüger ir A. Sacklowski, Ann. d. Phys. 46. 481. 1915; G. Bredig ir R. Allolio, Z. f. physik. Chem. 126. 542. 1927; I. O. Linde ir G. Borelius, Ann. d. Phys. 84. 747. 1927; G. Rosenhall, Ann. d. Phys. 18. 150. 1933; F. Krüger ir G. Gehm, Ann. d. Phys. 16. 174 ir 190. 1933; ir kiti.

gardelio, todėl jie gali būti tik paladžio atomų tarpuose. Röntgenografiškai negalima konstatuoti vandenilio atomų padėties gardelyje, nes jie yra per daug lengvi ir röntgenogramoje nepalieka pėdsakų. Tiriant kristalų gardelio išsiplėtimo pareinamybę nuo okluduoto vandenilio kiekio, konstatuota dvi paladžio - vandenilio fazės. Pirmoji fazė susidaro prie mažesnio okluduoto vandenilio kiekio ir mažesnės gardelio konstantos, antroji prie didesnio vandenilio kiekio ir didesnės konstantos. I. O. Linde ir G. Borelius[24]) pastebi dviejų fazių susidarymą ir iš varžos keitimosi. Apkraujant paladį vandeniliu iš dujiškos fazės, prie 93°C baigia susidaryti pirmoji fazė, o prie 139°—151°C pradeda formuotis antroji. Susidarant šioms fazėms, varža keičiasi visiškai neproporcingai temperatūrai. Pirmoji vandeniliu neturtingoji fazė suprantama kaipo paprastas Pd ir H tirpinys, o antroji vandeniliu turtingesnioji fazė laikoma grynu arba persotintu Pd_2H junginiu.

Aukščiau buvo minėta, kad žymų vandenilio kiekį okluduoja ne vien paladis, bet ir jo lydiniai. Charakteringa, kad sidabro priemaišai išplėtus paladžio kristalų gardelį tiek, kiek jį išplečia okluduotas vandenilis, paladžio - sidabro lydinys vandenilio bemaž visai neokluduoja. Todėl atrodo, kad vandenilio absorbcija, o su ja drauge ir varžos kitimas, gali būti ankštai surišti su gardelio išsiplėtimu.

Peržvelgę paladžio okluzijos - varžos tyrimus, pastebime žymių priešingumų. Paprastai okluduojant vandenilį, paladžio varža didėja, bet persotintoj būklėj tas pats vandenilis paladžio varžą sumažina. Skirtingoms dujoms taip pat gaunama skirtingi rezultatai. Antai, okluduojant azotą ir argoną, gautas varžos padidėjimas, okluduojant deguonį, — varžos sumažėjimas. Todėl, remdamiesi experimentiniais duomenimis įvairūs autoriai paladžio varžos pareinamybę nuo okluduotų dujų interpretuoja net griežtai priešingai. Nepalankūs duomenys paprastai aiškinami struktūros pasikeitimu okluzijos metu[25]).

Paladžio varža gali priklausyti ne vien nuo okluduotų dujų, bet ir nuo struktūros kitimo okluzijos metu. Šią mintį paremia faktas, kad okluduojant ar atiduodant dujas kinta metalo di-

---

[24]) I. O. Linde ir G. Borelius, l. c.

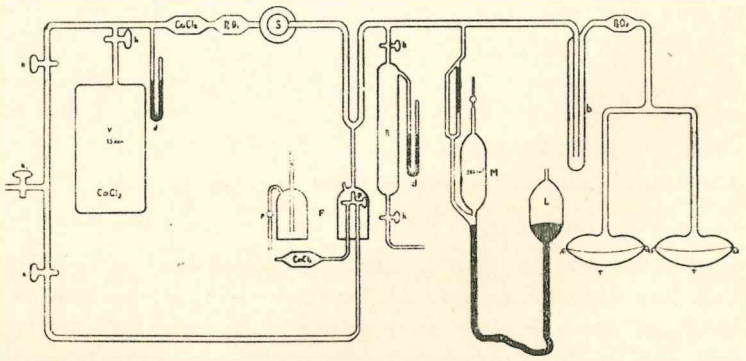
[25]) Palygink R. Suhrmann, Z. S. f. Phys. 29. 1. 1923.

mensijos. Sprendžiant paladžio varžos pareinamybę nuo okluduotų dujų, svarbu būtų nustatyti, kiek įtakos varžai turi okluzijos metu pasikeitusi metalo struktūra. Atmetus struktūros komponentą, galima būtų gauti paladžio varžos kitimą nuo dujų okluzijos. Šiam tikslui atsiekti buvo užsibrėžta kaitinti neapkrautą vielą azoto dujose ir tą pat neapkrautą vielą vakume. Pirmuoju atveju kistų varža nuo dujų okluzijos ir struktūros, antruoju — tik nuo struktūros pasikeitimo. Gautieji varžų skirtumai, bent apytikriai, leistų mums įkainuoti struktūros įtaką varžai. Kaitinant firmos pagamintą kompaktišką vielą, vargu galima būtų ką atsiekti, nes tokioje būklėje metalo struktūra yra mažai pasikeitusi. Atrodė, patogiausia būtų išjudinti paladžio struktūrą gyvsidabrio ionų bombardavimu, nes taip aktyvintos vielos struktūra yra žymiai pasikeitusi, ir tokioj būklėj ji gerai absorbuoja dujas. Azoto dujos yra mažai aktyvios, ir paladis turėtų jas poriškai absorbuoti. Todėl azoto dujų absorbcijos atveju gautume daugiau mechanišką absorbciją, be kristalų gardelio išsiplėtimo.

Nustačius žymią struktūros įtaką varžai, tolimesnė tyrimų eiga buvo taip kreipiama, kad daugiausia būtų ištirti naujai konstatuoti struktūros ir varžos reiškiniai.

Aparatūra ir darbo metodas.

Užsibrėžtiems tyrimams atlikti buvo pasigaminta vakumo aparatūra, kurios schemą matome braižinyje 1. Čia k yra pa-



Br. 1. Vakumo aparatūra.

prasti vakumo kranai, p — kranas dviem skylėm, d — manometrai, V — 15 litrų stiklo indas, S — gyvsidabrio difuzinis oro siurblys, pagamintas iš plieno, F — barometrinis indelis, R — indelis su manometru dujų į vakumą įleidimui reguliuoti, M — Mc Leod'as aukštam vakumui matuoti, L — pakeliamas indas su gyvsidabriu prie Mc Leod'o, b — šaldytuvas, T — indeliai su tiriamomis vielomis. Ties kranu k_1 prijungus aliejinį siurblį, iš visos aparatūros buvo galima ištraukti orą iki 1—2 mm. Hg spaudimo. Difuzinis gyvsidabrio siurblys S toliau tiek ištraukia oro, kad Mc Leod'as, kurio matavimo riba siekia nuo $1 . 10^{-4}$ iki $1 . 10^{-6}$ mm. Hg, visai spaudimo nerodo. Galima spėti, jog lengvai buvo pasiekiama vakumas 10^{-7} mm. Hg. Didelis indas V be žymesnio spaudimo pasikeitimo galėjo talpinti oro likučius, kuriuos į jį išstumdavo siurblys S, todėl, ištraukus orą iki 1—2 mm. Hg, aliejinį siurblį galima buvo visai sustabdyti. Barometrinis indelis F buvo pripildytas gyvsidabrio. Kranu p sujungus gyvsidabrio paviršių su atmosferos spaudimu, gyvsidabris pasikelia į viršų ir atidalina dešiniąją aparatūros dalį nuo gyvsidabrio siurblio. Todėl ir aukšto vakumo siurbliui neveikiant, dalyje aparatūros buvo galima išlaikyti neblogą vakumą. O okluzijos darbams tatai yra gana svarbu.

Varžai matuoti buvo paimta Wheatstone'o tiltelio schema, tik, vietoj vielos, tiltelyje buvo vartojama keturios precizinės keičiamosios potenciometro varžos firmos Hartmann u. Braun. Tiltelio galvanometro jautrumas buvo $5,6 . 10^{-8}$ amperų, jo varža 108,7Ω. Keičiamosios varžos, lyginant su ieškomąja ir žinomąja varža, buvo gana didelės, todėl tiltelio schemoje elementas ir galvanometras buvo sukeisti vietomis. Potenciometro varžas negalima buvo visai nuosekliai keisti ir ši priežastis kiek kliudė tiksliai nustatyti galvanometro nulinę padėtį. Bet tatai galėjo turėti įtakos tik į ketvirtąjį dešimtainį varžos matavimų skaičių, kuris, vertinant duomenis, neturėjo jokios reikšmės.

Varžos matavimų seriją sudarė trys atskiri matavimai. Visų trijų duomenų aritmetinis vidurkis davė vieną tašką. Varžai greitai kintant, kartais vienas matavimas paimtas atskiru tašku; priešingai, varžai lėtai kintant, vienam taškui kartais paimtas aritmetinis vdurkis dviejų, trijų matavimo serijų. Visi duomenys buvo redukuoti į 18°C. Eksperimentiniai imant, ma-

tavimo klaida neviršijo ± 0,002 Ω. Didelė dalis šios klaidos reikia priskirti temperatūros įtakai. Nors tiriamoji viela su indeliu buvo dedama į vandens tynę ir temperatūra matuojama 0,03°C tikslumu, bet atsižvelgiant, kad kambario temperatūra buvo nepastovi, vielos ir vandens temperatūros visuomet galėjo būti šiek tiek skirtingos. O nedidelė temperatūros klaida lengvai gali sudaryti žymiausią matavimų klaidos dalį. Negalint atsiekti temperatūros pastovumo, matavimų tikslumo didinimas yra negalimas. Bet šiems tyrimams viršuje nurodyto matavimų tikslumo visai pakako, nes okluzijos ar struktūros kitimo atveju buvo gauta gana žymūs varžos pasikeitimai.

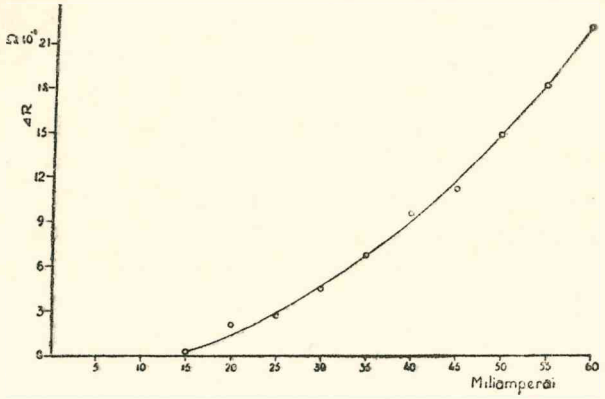
Paladžio tyrimų duomenys kartais buvo kiek daugiau išblaškomi. Tatai priklausė nuo to, kad, okluduojant dujas, keičiasi paladžio temperatūrinis koeficientas. Redukuojant į 18°C, temperatūrinio koeficiento nepastovumas sudaro žymią klaidą, ypač jei matavimo temperatūra skiriasi keliais laipsniais nuo 18° C. Be to, sekant varžos kitimą prie nevienodos temperatūros, keičiasi dujų nukrovimo ir struktūros kitimo tempas. Todėl nors kelių laipsnių temperatūros svyravimai negali pakeisti proceso linkmės, užtat gali sudaryti didesnius ar mažesnius duomenų svyravimus, didesnius ar mažesnius kreivės įlinkimus.

Tiriamoji paladžio viela buvo tiesiai sulydyta su storesne (0,2—0,5 mm.) platinos viela, ši, išvedus ją per T indelio sieneles, savo ruožu buvo cinu prilydyta prie storų vario vielų. Klarmann'as[26]) pastebėjo, kad lydymas cinu duoda žymų termoelektrinį efektą ir net iki 10% gadina gaunamąjį varžos rezultatą. Mano tyrimuose nežymus termoelektrinis efektas pastebėtas tik tuo atveju, kai cinu sulydytos vietos turi skirtingas temperatūras. Vengiant temperatūrų skirtumo, cinavimas nedaro įtakos matuojamai varžai.

Vielos varžą aukštame vakume gali pakelti matavimui vartojama elektros srovė. Esant nedidelei radiacijai, jau 20 miliamperų srovė aiškiai padidina matuojamosios vielos varžą. Kreivė br. 2 vaizduoja matavimo srovės įtaką varžai. Ant abscisų ašies atidėta matavimo srovė miliamperais, ant ordinatų varžų skirtumas $\triangle R = Rs - Ro$ omais. Ro — vielos varža gauta, matuojant trumpalaike srove, Rs — tos pačios vielos

[26]) M. E. Klarmann, l. c.

varža, ilgesnį laiką leidus matuojamąją srovę. Kaip matome, didinant matavimo srovę, varžos prieauglis didėja staigiau negu linijiniu greičiu. Atsimenant Joule'o dėsnį, tatai yra visai gerai suprantama.



Br. 2. Matavimo srovės temperatūrinė įtaka varžai aukštame vakume.

Varžos matavimui buvo vartota elektros srovė 30—35 miliamperų. Mažesnės srovės nebuvo galima imti, nes, mažinant srovę, mažėja matavimų jautrumas. Kad išvengus elektros srovės įtakos varžai, nustatinėjant galvanometro nulinę padėtį, srovė buvo jungiama visai trumpam laikui. Ši priemonė bemaž visiškai panaikino matavimui vartojamos srovės įtaką vielos varžai.

Vartotas varžos matavimo metodas duoda tik reliatyvią vielos varžą. Gautieji duomenys yra visuomet kiek perdideli, nes nebuvo atimta nors ir nežymi pagelbinių vielų varža. Imant varžų santykius, sekant proceso linkmę bei varžos pasikeitimą, tatai neturėjo didesnės reikšmės ir nesudarė žymesnės klaidos.

Tyrimų duomenys.

Nors okluduotų azoto dujų įtaka paladžio varžai anksčiau buvo mano tirta[27]), bet iš neskaitlingų duomenų sunku buvo kiek tiksliau nustatyti maksimalę varžos kitimo ribą. Norint tirti

[27]) A. Puodžiukynas, l. c.

struktūros įtaką varžai, tatai buvo gana svarbu. Todėl pirmiausia buvo mėginta tiksliau nustatyti, kiek pasikeičia paladžio varža, kaitinant vielą azoto dujose.

Iš A. Sieverts'o[28]) darbų buvo žinoma, kad kompaktiškoj formoj paladis azoto dujų neabsorbuoja. Kaitinant aktyvintą vielą azoto atmosferoj, mano buvo gauta žymus varžos pakilimas ir iš varžos pasikeitimo buvo padaryta išvada, kad paladis azoto dujas absorbuoja. Paladžio vielai aktyvinti buvo rastas toks metodas[29]). Patalpinus vielą vakume, išorėje ant stiklinių aparatūros vamzdelių, kiek toliau nuo vielos, uždedami du metaliniai elektrodai. Sujungus elektrodus su antrinėmis Ruhmkorff'o špūlės pavijomis, vakume gauname elektros išlydžius. Vartojant difūzinį gyvsidabrio siurblį, vakume būna gyvsidabrio garų. Elektrinio lauko išjudinti gyvsidabrio ionai bombarduoja paladžo vielą, ir po kelių minučių bombardavimo pradeda kisti vielos varža. Pamažu viela netenka metališko žibėjimo, korėja, darosi trumpesnė, diametras žymiai didėja, varža puola. Per 15—20 parų varža sumažėja 15—20%. Tokią koringą vielą kaitinant dujose, žymiai keičiasi jos varža ir ji yra aktyvi dujų absorbcijai. Aktyvinimas bombardavimu, atrodė, visai gerai tiktų užsibrėžtiems struktūros - varžos tyrimams, nes sunku abejoti, kad, vielai korėjant, struktūra liktų nepasikeitusi. Be to, aktyvinant bombardavimu, viela neapkraujama dujomis. Neapkrautą koringą vielą kaitinant vakume, atrodo, tikrai galima būtų gauti struktūros kitimą be dujų absorbcijos.

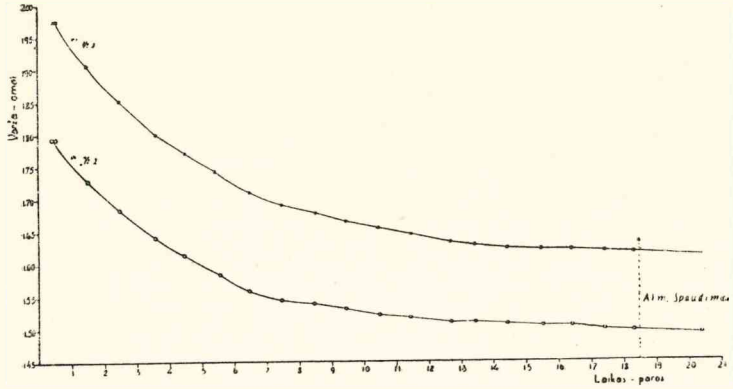
Tyrimui buvo paimtos dvi chemiškai gryno paladžio vielos, pagamintos firmos Schering - Kahlbaum. Viela Nr. 2 turėjo 11,95 cm., viela Nr. 3 — 13,60 cm. ilgio, abiejų diametrai buvo 0,1 mm., abi buvo atpiautos nuo vieno gabalo. Įlydžius į stiklo indelius, vielos buvo pritaisytos prie vakumo aparatūros ir sujungtos su Wheatstone'o tilteliu. Ore, prie atmosferos spaudimo, vielos Nr. 2 varža buvo 1,795 Ω, vielos Nr. 3 — 1,983 Ω. Išpompavus orą iki aukšto vakumo, varža truputį pakilo, bet paskiau per dvi paras buvo pastovi. Praslinkus šiam laikui, abidvi vielos buvo aktyvintos aukščiau minėtu bombardavimo keliu. Bombarduota buvo 3 minutes, o paskiau paliktos jos

---

[28]) A. Sieverts, Z. S. f. Elektrochem. 17. 707. 1910.

[29]) A. Puodžiukynas, l. c.

stovėti vakume. Paros laikotarpį išpompuojant orą vieną kartą ir barometriškai gyvsidabriu atidalant siurblį nuo tiriamųjų vielų, ir siurbliui neveikiant, vielos galima buvo laikyti 10^{-5} mm. Hg vakume. Po bombardavimo pamažu pradėjo kristi vielų varža. Vielos Nr. 2 varža nuo 1,795 Ω nupuolė iki 1,485 Ω, t. y. sumažėjo 17,2%, o vielos Nr. 3 varža nuo 1,983 Ω nupuolė iki 1,614 Ω arba 18,6%. Kreivės br. 3 vaiz-



Br. 3. Paladžio vielų Nr. 2 ir Nr. 3 varžos kitimas po bombardavimo.

duoja vielų Nr. 2 ir Nr. 3 varžos kitimą vakume po bombardavimo. Apatinė kreivė priklauso vielai Nr. 2, viršutinė — vielai Nr. 3. Ant abscisų ašies atidėta laikas paromis, ant ordinatų — varža omais. Kaip matom, pradžioje varža puola staigiau, paskiau asimptotiškai artėja tiesiai, lygiagretei abscisų ašiai. Įleidus orą iki atmosferos spaudimo, varža dar kiek puola, bet paskiau visą laiką lieka pastovi. Apskritai, abidvi kreivės yra visai panašios į disertacijos darbe paskelbtą tokią pat kreivę.

Seniai žinoma, kad, nesočioj būklėj okluduojant vandenilį, paladžio varža didėja, o atiduodant vandenilį, varža mažėja. Remiantis Fischer'io dėsniu, kad paladžio varžos kitimas tam tikrose ribose yra proporcingas okluduotam vandenilio kiekiui, dažnai iš varžos pasikeitimo apskaičiuojame okluduoto ar atiduoto vandenilio kiekį. Taikant šį dėsnį išeitų, kad viela Nr. 2 atidavė vandenilio 269 tiriamos vielos tūrius, o viela Nr. 3 — 299 tūrius. Bet abidvi vielos buvo vandeniliu neapkrautos. To-

dėl galima manyti taip: arba firmos pagaminta paladžio viela turi savyje žymų vandenilio kiekį, arba varža kinta dar ir nuo struktūros pasikeitimo. Po bombardavimo žymiai didėja aparatūroje spaudimas, todėl galima spėti, kad neapkrautas paladis tikrai atiduoda dujas. Bet ar toks yra atiduotųjų dujų kiekis, kokį gauname iš varžos pasikeitimo, kaip vėlesni tyrimai rodo, reikia labai abejoti. Tik tiesiai matuojant atiduotųjų dujų kiekį, tegalima būtų tiksliau į šį klausimą atsakyti.

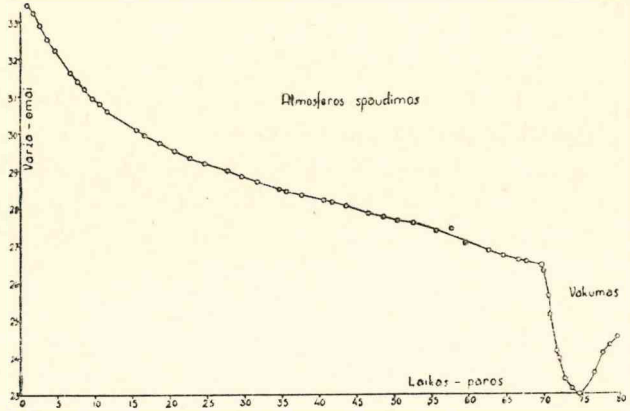
Vielai Nr. 3 išbuvus vakume 18 parų, varža mažėja tik viena kita tūkstantąja omo per parą. Norint toliau tęsti tyrimus, negalima laukti, kol varža visai nustos kritus, nes, mažėjant varžai, kartu viela korėja, darosi trumpesnė, diametras žymiai padidėja, ji netenka metališko tvirtumo. Tik savo svorio jėgos veikiama viela lengvai gali nutrūkti. Taip atsitiko su viela Nr. 1, kuri buvo sunaudota struktūrai tirti. Vielos Nr. 3 varžai nupuolus iki 1,614 Ω, stačiai į vakumą buvo įleistos chemiškai grynos azoto dujos iki atmosferos spaudimo. Dujos buvo paimtos iš bombos ir Moser'io[30]) nurodytu būdu išvalytos nuo priemaišų. Kad neliktų oro priemaišų, aparatūra buvo porą kartų azoto dujomis išplauta, t. y., įleidus azoto dujų iki 15 cm. spaudimo, jos vėl buvo išpompuojamos. Taip paruošta viela buvo kaitinta 40 minučių elektros srove 1,35 ampero iki tamsiai raudonos kaitros. Stipriai kaitinama išpurusi viela visuomet gali nudulkėti. Nors šiuo atveju buvo kaitinta tik iki tamsaus raudonumo, bet viela truputį nudulkėjo. Tatai lengvai galima pažinti, nes nudulkėjęs metalas nugula ant indo sienelių. Nudulkant metalui, vielos varža padidėja, todėl tokiu atveju po kaitinimo gaunama varža visuomet yra kiek peraukšta.

Po kaitinimo vielos varža pakilo ligi 3,342 Ω ir azoto atmosferoje pradėjo pulti žemyn. Iš karto varža krito kiek staigiau, paskiau lėčiau, bet ir po 70 parų dar vis pamažu puolė žemyn. Išpompavus azoto dujas, varža pradėjo staigiau pulti, pasiekė minimumą ir gana staiga pradėjo kilti aukštyn. Kreivė br. 4 vaizduoja paladžio vielos Nr. 3 varžos kitimą po kaitinimo azoto dujose. Kiek keistas ir nesuprantamas atrodo krei-

---

[30]) L. Moser, Die Reindarstellung von Gasen. F. Encke, Stuttgart. 1920.

vės gale gautas varžos pakilimas. Vakume viela galėjo azoto dujas tik atiduoti, bet ne okluduoti. Kaip tuomet išaiškinti, kad esant toms pačioms sąlygoms pradžioj varža puola, o paskiau pradeda kilti? Varžai keletą dienų kilus į viršų, viela veikiama savo svorio jėgos nutrūko. Galima manyti, kad prieš nutrūkstant koringos vielos dalelės pradėjo atsiskirti ir todėl pakilo varža. Bet toks spėjimas turi maža pagrindo, nes vėliau buvo gauta žymus varžos pakilimas ir vielai nenutrūkus.



Br. 4. Paladžio vielos Nr. 3 varžos kitimas po kaitinimo azoto dujose.

Palyginus šią kreivę su vandenilio kreive, gauta panašiomis sąlygomis[31]), pastebime vienodą proceso linkmę ir didelį kreivių panašumą. Tik kreivės gale vandeniliui nebuvo gauta varžos pakilimo, nes nelaukta, kol varža pasieks minimumą. Toks vandenilio ir azoto kreivių panašumas rodo, kad paladžio varžai tikrai gali turėti įtakos struktūros kitimas, nes sunku tikėti, kad vandenilio ir azoto absorbcijos forma ir didumas būtų vienodi.

Po kaitinimo azoto dujose vielos varža nuo 3,342 Ω nupuolė ligi 2,303 Ω . Iš varžos pasikeitimo apskaičiavus atiduotų azoto dujų kiekį, gautas net 631 vielos tūris. Varžų santykis po kaitinimo (3,342 Ω) ir pasiekus minimumą (2,303 Ω) gautas 1,45. Palyginus disertacijos darbe gautą okluduotų dujų kiekį (285 tūriai) su šiais duomenimis, pastebime, kad čia yra dau-

[31]) A. Puodžiukynas, l. c. 262 pusl.

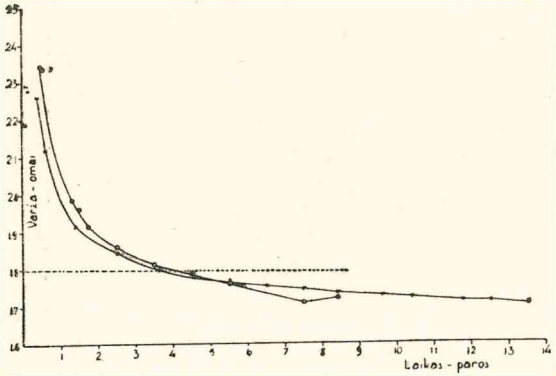
giau kaip du kartus didesnis dujų kiekis. Suprantama, kad ir varžų santykis šiuo atveju gautas žymiai didesnis. Toks duomenų nesutapimas vertė tyrimus pakartoti, nes buvo užsibrėžta gauti azoto dujoms kiek tikresnį ir pastovesnį santykį. Be to, kaitinama viela Nr. 3 truputį nudulkėjo, todėl ir gautoji varža po kaitinimo galėjo būti kiek perdidelė.

Vielos Nr. 2 ir Nr. 3 buvo kartu prijungtos prie vakumo aparatūros, todėl vielos Nr. 2 tyrimus reikėjo derinti su vielos Nr. 3 tyrimais. Pastovėjus vielai Nr. 2 18 parų vakume, žymiai pasikeitus struktūrai ir nupuolus varžai iki 1,498 Ω , buvo įleista azoto dujos iki atmosferos spaudimo. Azoto dujose vielos varža per 70 parų liko pastovi. Išpompavus dujas, varža vėl pradėjo mažėti ir per 11 parų nupuolė iki 1,485 Ω . Varžai labai lėtai krintant, buvo nelaukta, kol pasieks minimumą, bet įleista azoto dujos iki atmosferos spaudimo ir 15 min. kaitinta 1,35 ampero elektros srove. Šį kartą kaitinama viela nenudulkėjo. Po kaitinimo varža nuo 1,485 Ω pakilo ligi 2,537 Ω . Antras pakartotas kaitinimas 30 min. tokia pat stiprumo elektros srove varžą sumažino ligi 2,341 Ω . Jau pirmuoju trumpu kaitinimu buvo pasiekta maksimalė varža[32]), todėl po antrojo kaitinimo tuoj buvo išpompuota azoto dujos ir viela palikta stovėti vakume. Vakume varža gana staiga pradėjo kristi ir po 8 parų nupuolė žemiau pradžios varžos (1,795 Ω). Įleidus azoto dujas iki atmosferos slėgimo, viela buvo trečią kartą kaitinta 12 minučių 1,35 ampero elektros srove. Varža nuo 1,712 Ω pakilo ligi 2,289 Ω ir po trylikos parų stovėjimo vakume vėl pasiekė 1,691 Ω . Br. 5 kreivės vaizduoja paladžio vielos Nr. 2 varžos kitimą vakume po kaitinimo azoto dujose. Punktyru pažymėta tiesė yra pradžios varža. Ratukais pažymėta kreivė gauta po antrojo kaitinimo, kryžiukais — po trečiojo kaitinimo. Kaip matom, abidvi kreivės yra gana panašios ir savo forma gerai sutinka su tokia pat kreive gauta disertacijos darbe. Bet gauti varžų pasikeitimai yra žymiai didesni, todėl yra didesni ir apskaičiuoti okluduotų ar atiduotų dujų kiekiai bei varžų santykiai. Tabelėj Nr. 1 suglaustoj formoj surašyta darbo eigos tvarka vielų Nr. 3 ir Nr. 2 tyrimų duomenys. Pirma-

---

[32]) Ir vėliaus buvo pastebėta, kad maksimalė varža gaunama jau po gana trumpo koringos vielos kaitinimo.

me stulpelyje surašyta tyrimų pavadinimas, antrame — varžos baigiant ar pradedant kurią nors tyrimų seriją, pv., maksimalė varža po kaitinimo arba minimalė varža po stovėjimo vakume, trečiame — okluduoti (plus) arba atiduoti (minus) dujų kiekiai, apskaičiuoti tiriamos vielos tūriais, naudojantis



Br. 5. Paladžio vielos Nr. 2 varžos kitimas vakume po kaitinimo azoto dujose. Punktyru pažymėta vielos pradžios varža.

Fischer'io formule, ketvirtame — dviejų gretimų varžų santykiai. Apskaičiuojant okluduotų dujų kiekį ir varžų santykį, visuomet imta proceso maksimalė ir minimalė varža, nors tatai ir nesutinka su sena tradicija visuomet imti ar lyginti su vielos pradžios varža. Tatai verčia daryti svarbus faktas, kad varža šiuose tyrimuose gali pulti žemiau pradžios varžos. Pav., po bombardavimo, stovint vielai vakume, ar nukraujant kurias dujas, varža dažnai puola žemiau pradžios varžos. Lyginant su pradžios varža, būtų apimta tik proceso dalis ir negautume pilno varžos pasikeitimo vaizdo. Tiesa, nepalaukus kol varžos kritimas vakume pasibaigs, apskaičiuojami duomenys dažnai būva kiek permaži, bet atsimenant, kad proceso gale varžos kitimas yra gana mažas, galima manyti, kad truputį paskubintas nutraukimas didelės įtakos į rezultatą neturi.

Peržvelgiant vielos Nr. 3 ir Nr. 2 tyrimus azoto dujose kiekybiniu atžvilgiu, pastebime, kad apskaičiuotas dujų kiekis ir gretimų varžų santykiai žymiai svyruoja. Vielos Nr. 3 varža vakume pasiekė minimumą. Apskaičiavus atiduotųjų dujų

Tabelė Nr. 1.

Eilės Nr.	Tyrimų pavadinimas	Varža omais	Okluduotl ar atiduotl dujų tūriai	Varžų santykiai	Pastabos
	Viela Nr. 3. Ilgis 13,6 cm., diametras 0,1 mm.				
1	Pradžios varža	1,983	—	—	
2	Po bombardavimo išstovėjus 18 parų vakume .	1,614	—299	1,23	
3	Po kaitinimo azoto dujose 40 minučių	3,342	(1559)	(2,07)	Kaitinant viela kiek nudulkėjo.
4	Pasiekus minimumą vakume	2,303	—631	1,45	
5	Pakilus varžai vakume .	2,454	—	—	
	Viela Nr. 2. Ilgis 11,95 cm., diametras 0,1 mm.				
1	Pradžios varža . . .	1,795	—	—	
2	Po bombardavimo išstovėjus 33 paras vakume .	1,485	—269	1,21	
3	Po I kaitinimo azoto dujose 15 min.	2,537	+1017	1,71	
4	Po II kaitinimo azoto dujose 30 min.	2,341	—677	1,48	
5	Išstovėjus vakume 8 paras	1,712			
6	Po III kaitinimo azoto dujose 12 min.	2,289	+460	1,34	
7	Išstovėjus vakume 13 parų	1,691	—485	1,35	
8	Po I kaitinimo vakume 20 min.	3,055	—	1,81	
9	Išstovėjus vakume 15 parų	1,892	—	1,61	
10	Po II kaitinimo vakume 17 min.	3,564	—	1,88	
11	Išstovėjus vakume 8 paras	1,956	—	1,82	

kiekį, gauta 361 tūris. Varžai daugiau nepuolant, atrodo, kad turėtų būti atiduotas maksimalis dujų kiekis. Bet vielos Nr. 2 varžai dar nepasiekus minimumo buvo atiduota azoto dujų 677 metalo tūriai. Kiti okluduotų ar atiduotų dujų kiekiai siekė 1017, 460, 485 tūrius. Lygiai ir gretimų varžų santykiai azoto dujoms svyruoja nuo 1,34 iki 1,71. Tiksliau nustatyti maksimalę varžą ar varžų santykį, atrodė, vargu būtų galima. Paprasta akimi buvo pastebima, kad, vakume iškorėjusią vielą kaitinant azoto dujose, ji pasidaro kompaktiška, diametras grįžta bemaž į pradžios būklę, o palikus stovėti vakume vėl iškorėja, diametras žymiai padidėja — pasikeičia struktūra. Nevienodų varžos pasikeitimų priežastim bene geriausia ir galima būtų laikyti nevienodą struktūros pasikeitimo dydį. Todėl ir svarbu buvo ištirti, kiek ir kuria linkme pasikeis koringos vielos varža, kaitinant ją vakume, kur absorbcijos komponentas negali turėti įtakos.

Paladis priklauso tų metalų grupei, kurie, kylant temperatūrai, mažiau dujų okluduoja, puolant daugiau[33]). Todėl, kaitinant vakume, iš paladžio lengvai galima pašalinti absorbuotas dujas. Po bombardavimo arba kaitinimo azoto dujose, palikus vielą stovėti vakume, žymiai nupuola jos varža ir keičiasi struktūra. Sprendžiant iš varžos puolimo, tokioje būklėje paladyje turėtų likti dujų gana maža. Kaitinant būtų pašalinti iš metalo ir dujų likučiai. Jei koringą vielą kaitinant vakume dimensijos pasikeistų panašia linkme, kaip keičiasi kaitinant ją azoto ar vandenilio dujose, būtent, koringa viela pasidarytų kompaktiška ir diametras grįžtų į pradžios būklę, galima būtų manyti, kad vielos struktūra, kaitinant be dujų, kinta panašia linkme, kaip kaitinant azoto ar vandenilio dujose. Išmatavus varžą prieš ir po kaitinimo, galima būtų konstatuoti, kiek įtakos varžai turi struktūros ir dimensijų pasikeitimas paladžiui visiškai neokluduojant dujų. Kvantitatyviai tokius duomenis sunku būtų lyginti su azoto duomenimis, nes azotui nerasti pastovesni varžų santykiai. Bet kaitinimas koringos vielos vakume galėtų parodyti, kuria linkme keičia varžą dimensijų ir struktūros pasikeitimas.

Paladžio viela Nr. 2 po trečio kaitinimo ir 13 parų sto-

---

[33]) G. Borelius, Ann. d. Phys. 83. 121. 1927.

vėjimo vakume vėl iškorėjo, diametras žymiai padidėjo. Varža nupuolė žemiau pradžios varžos ir per parą keitėsi gana mažai. Tokioje būklėje viela buvo paruošta kaitinimui vakume. Kaitinta 20 minučių pastovia elektros srove ligi 0,67 ampero. Esant mažai radiacijai, kaitinimui vakume reikia žymiai mažesnės elektros srovės. Kaitinant 0,67 ampero srove, viela atrodė tamsiai raudona. Temperatūra galėjo būti kiek žemesnė, kaip kaitinant tą pačią vielą azoto dujose. Aukštame vakume koringos paladžio vielos negalima stipriai kaitinti, nes ji tuoj nudulka. Kaitinant siurblys veikė ir palaikė vakumą $2 . 10^{-6}$ mm. Hg.

Kylant temperatūrai, aukštame vakume koringa paladžio viela darėsi kompaktiškesnė, plonesnė ir trumpesnė. Atrodė, kad, kaitinant vakume, struktūra ir diametras kinta panašia linkme, kaip kaitinant azoto ar vandenilio dujose. Po kaitinimo indelis su viela buvo įdėtas į vandens tynę ir, praslinkus 38 minutėms, išmatuota varža. Nuo 1,691 Ω varža pakilo ligi 3,055 Ω, varžų santykis siekė 1,81. Tai buvo svarbus rezultatas. Kaitinant koringą vielą vakume, varža pakilo daugiau, negu kaitinant tą pačią vielą azoto dujose. Todėl absorbuotų azoto dujų kiekio apskaičiavimas iš varžos pasikeitimo (Fischer'io formulė) sukelia rimtų abejonių[34]).

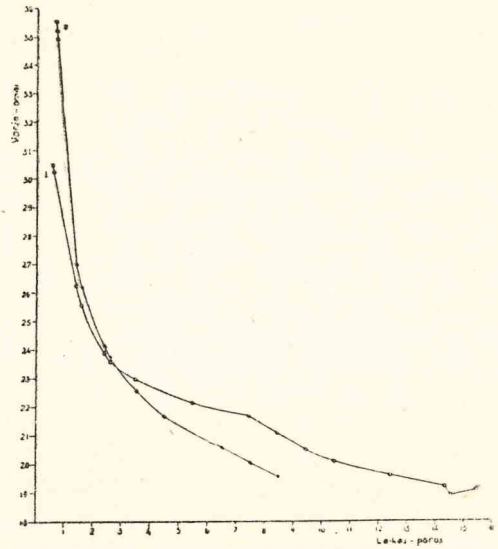
Tuoj po kaitinimo, įdėjus indelį su tiriamąja viela į vandens tynę, buvo pastebėta, kad negalima gerai nustatyti nulinės galvanometro padėties, nes varža nuolat mažėja. Iš pradžios buvo manyta, kad po kaitinimo vis dar puola vielos temperatūra. Vėlesni matavimai parodė, kad čia vyksta visiškai naujas procesas. Po kaitinimo vakume varža žymiai mažėjo, nors viela ir nebuvo apkrauta dujomis. Per 20 val. varža nupuolė 0,6 Ω, o po 15 parų stovėjimo vakume varža nuo 3,055 Ω nukrito ligi 1,892 Ω. Puolant varžai, kompaktiška viela pamažu korėjo, diametras darėsi didesnis, visas struktūros kitimo procesas vyko panašia linkme, kaip vyksta palikus bombarduotą, kaitintą azoto ar vandenilio dujose vielą stovėti aukštame

---

[34]) Lygiai abejotini yra M. E. Klarmann'o, l. c., iš varžos pasikeitimo apskaičiuoti absorbuotų argono ir neono dujų kiekiai, nes jis vartoja atkyvintą paladžio vielą, kurios varža galėjo keistis ir be dujų okluzijos.

vakume. Toks nepaprastas reiškinys vertė kaitinimą vakume pakartoti.

Vielos varžai vakume pasiekus minimumą ir pamažu pradėjus kilti, ji antru kart buvo kaitinta vakume 17 minučių tokio pat stiprumo elektros srove, kaip pirmą kartą. Po antrojo kaitinimo viela vėl pasidarė kompaktiška, diametras sumažėjo ir varža nuo 1,892 Ω pakilo ligi 3,564 Ω . Pastebėta, kad po kaitinimo vakume varža puola staigiai žemyn. Per 3 minutes varža nupuola apie 0,01 Ω . Todėl šį kartą varža matuota tuoj po kaitinimo.



Br. 6. Paladžio vielos Nr. 2 varžos kitimas vakume po pirmojo (I) ir antrojo (II) kaitinimo vakume.

Vakume vielos varža vėl puolė žemyn, o struktūra keitėsi panašiai kaip po pirmojo kaitinimo. Nupuolus varžai iki 1,956 po 8 parų stovėjimo vakume, viela Nr. 2 nutrūko. Br. 6 kreivės vaizduoja paladžio vielos varžos kitimą po pirmojo ir antrojo kaitinimo vakume, palikus ilgesnį laiką vielą stovėti vakume. Ratukais pažymėta kreivė gauta po pirmojo kaitinimo, kryžiukais — po antrojo kaitinimo vakume. Pirmosios kreivės pastebimas žymus įlinkimas visiškai atitinka žemą kambario temperatūrą (12°C).

Ligi šiol buvo žinoma, kad paladžio varža kinta dujas okluduojant arba jas atiduodant. Taip pat yra žinoma, kad metalų varža gali žymiai keistis keičiantis jų struktūrai. Seniai pastebėta, kad nuo dujų okluzijos ar jų atidavimo keičiasi paladžio dimensijos (Graham'as, Fischer'is, Wolf'as ir kiti). Dimensijų kitimas verčia manyti, kad kartu su okluzija vyksta ir metalo struktūros pasikeitimas. Bet struktūrai keičiantis kartu su dujų okluzija sunku yra nustatyti, kiek įtakos metalo varžai daro struktūros pasikeitimas. Naujas reiškinys į šį klausimą įneša daugiau aiškumo, nes turime vaizdą, kaip keičiasi paladžio varža keičiantis struktūrai be dujų okluzijos.

Stebėjimas paprasta akimi rodo, kad kaitinimu apkraujant koringą vielą azoto ar vandenilio dujomis ir paskiau nukraujant jas vakume be kaitinimo, gauname panašią dimensijų ir struktūros kitimo eigą, kaip kaitinant koringą vielą vien vakume ir paliekant paskiau ją stovėti vakume. Kaitinant vakume, azoto ar vandenilio dujose, koringa viela visuomet pasidaro kompaktiškesnė, mechaniškai tvirtesnė, diametras žymiai sumažėja, varža pakyla. Po kaitinimo vakume ar dujose, palikus vielą stovėti vakume, viela, atiduodama dujas, arba ir neatiduodama jų, korėja, diametras žymiai didėja, varža puola. Tik apkraujant firmos pagamintą kompaktišką neaktyvintą vielą vandeniliu elektrolitiškai ar iš dujiškos fazės, ir nukraujant taip pat elektrolitiškai ar kaitinimu, gauname visai skirtingą dimensijų pasikeitimą. Šiuo atveju, apkraujant vandeniliu, viela darosi ilgesnė, diametras didėja, varža kyla, nukraujant vandenilį dimensijos ir varža mažėja (Wolf'as, Fischer'is). Kaip matom, neaktyvintos vielos dimensijų kitimas čia eina priešinga linkme, negu koringos, aktyvintos vielos. Reikia pabrėžti, kad aktyvinimas varžos tyrimams turi pagrindinės reikšmės. Aktyvinta viela gal ir yra natūralesnėj struktūros būklėj, negu firmos formuota viela.

Palyginę tab. Nr. 1 vielos Nr. 2 varžų santykius, pastebime, kad varžos kitimas vakume be dujų okluzijos yra gana didelis. Paėmę gretimų varžų santykius gauname 1,81, 1,61, 1,88, 1,82. Tai yra didesni varžos pasikeitimai, negu kaitinant koringą vielą azoto dujose arba apkraujant ją elektrolitiškai vandeniliu. Tokia žymi struktūros įtaka varžai stato visai kitoje plotmėje paladžio varžos kitimo klausimą sąryšyje su dujų oklu-

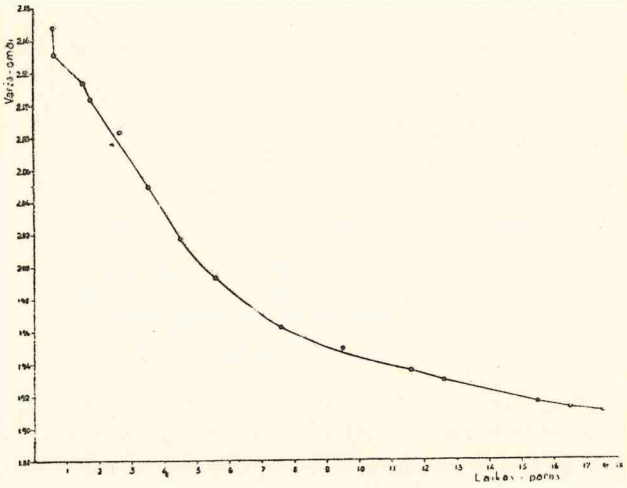
zija. Todėl svarbu buvo ištirti struktūros įtaką paladžio varžai imant vielą įvairiose būklėse.

Tolimesniems tyrimams buvo paimtos dvi paladžio vielos Nr. 4 ir Nr. 5 nežinomos firmos. Vielos Nr. 4 ilgis buvo 13,5 cm., pradžios varža 1,961 Ω, vielos Nr. 5 ilgis 12,3 cm., pradžios varža 1,894 Ω, abidvi turėjo 0,1 mm. diametrą. Ištraukus orą iki aukšto vakumo, abiejų vielų varža pradėjo mažėti visai nebombardavus jų gyvsidabrio ionais. Vielos Nr. 5 varža pradėjo pulti po keliolikos valandų stovėjimo vakume, tuo tarpu vielos Nr. 4 tik po dviejų parų. Varžos mažėjimas vakume rodo, kad paladžio kristalitai net mechaniškai apdirbtoje vieloje yra gana labiliškoje būklėje. Pakanka nežymaus paviršiaus bombardavimo gyvsidabrio ionais, o kartais vien aukšto vakumo, kad pradėtų kisti struktūra ir varža. Paprasta akimi galima pastebėti, kaip viela pamažu netenka metališko žibėjimo, paviršius pasidaro grubus, diametras pradeda didėti. Labai galima, kad čia vyksta ne vien rekristalizacija, bet ir kristalitų persiorientavimas, nes kaitinant viela vėl įgauna bemaž savo pradžios diametrą.

Šių dviejų vielų varža vakume krito žymiai lėčiau. Buvo mėginta bombardavimu procesą pagreitinti, bet tatai neturėjo jokios reikšmės. Bombardavimas reikalingas tik proceso pradžiai, bet neturi jokios įtakos į tolimesnę jo eigą. Vielai kiek iškorėjus, bombardavimas yra kenksmingas, nes bombarduojat nudulka metalo paviršius ir dėl to padidėja varža. Ir šiuo atveju bombarduojant viela kiek nudulkėjo ir varža truputį pakilo.

Kvantitatyviai vielų Nr. 4 ir Nr. 5 varžos kitimas buvo visai mažas. Vielos Nr. 5 varža po 29 parų stovėjimo vakume nuo 1,894 Ω nukrito iki 1,807 Ω, varžų santykis pasiekė tik 1,05. Palyginus su ankstyvesniais duomenimis, tai buvo visai nedidelis varžos pasikeitimas. Varžai keičiantis visai nežymiai, viela buvo kaitinta 23 minutes aukštame vakume pastovia 0,5—0,6 amperų elektros srove. Po kaitinimo varža siekė 2,147 Ω ir vakume pamažu pradėjo pulti. Per 17 parų varža vakume nupuolė ligi 1,909 Ω, viela pasidarė koringa, diametras žymiai padidėjo. Br. 7 kreivė vaizduoja paladžio vielos Nr. 5 varžos kitimą vakume po kaitinimo vakume. Nors bendras

varžos kitimas čia yra nedidelis, bet pats faktas gana svarbus. Matom, kad struktūros ir varžos kitimui apkrovimas dujomis ne būtinai reikalingas. Viela Nr. 5 prieš kaitinimą vakume nebuvo apkrauta dujomis, bet struktūros ir varžos kitimas vakume ėjo tokia pat linkme, kaip vielos Nr. 2 tyrimuose.



Br. 7. Paladžio vielos Nr. 5 varžos kitimas vakume po kaitinimo vakume.

Tabelėj Nr. 2 paduota vielų Nr. 4 ir Nr. 5, darbo eile sutvarkytos, maksimalės ir minimalės varžos bei jų santykiai. Kaip matom, kaitinimas vielos Nr. 5 vakume ir azoto dujose, vielos Nr. 4 vien azoto dujose, ir laikymas abiejų vakume, kvantitatyviai nedavė rezultatų, artimesnių vielos Nr. 2 ir Nr. 3 duomenims. Skirtumas yra toks didelis, kad buvo paabejota dėl jų chemiško grynumo, nes žinoma, jog chemiškai negrynas paladis yra mažiau aktyvus. Atrodė, kad ir struktūros kitimas šių vielų buvo mažesnis, negu vielų Nr. 2 ir Nr. 3. Atsižvelgiant, kad ir firma gaminusi vielas buvo nežinoma, tyrimus, dėl per mažo vielų patikimumo, reikėjo nutraukti.

Paladžio varžos kitimas kaitinant koringą vielą vakume, azoto bei vandenilio dujose, yra jau šiek tiek tyrinėta. Svarbu buvo patyrinėti, kaip keisis elektrolitiškai vandeniliu apkrautos vielos struktūra ir varža vakume. Daugelis tyrinėtojų vartoja elektrolitišką paladžio vandeniliu apkrovimo būdą, todėl

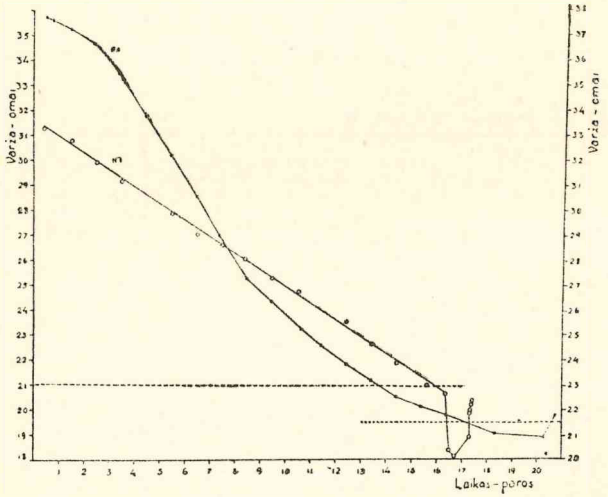
lengva būtų gautuosius duomenis palyginti su kitų autorių duomenimis.

Tabelė Nr. 2.

Eilės Nr.	Tyrimų pavadinimas	Varža omais	Okluduoti ar atiduoti dujų tūriai	Varžų santykiai
	Viela Nr. 4. Ilgis 13,5 cm., diametr. 0,1 mm.			
1	Pradžios varža	1,961		
			—	1,05
2	Po bombardavimo išstovėjus vakume 45 paras	1,869		
			—	1,05
3	Po kaitinimo azoto dujose 20 min.	1.955		
			—	1,04
4	Išstovėjus vakume 23 paras	1,884		
			—	1,05
5	Po kaitinimo azoto dujose 6 min.	1,974		
	Viela Nr. 5. Ilgis 12,3 cm., diametr. 0,1 mm.			
1	Pradžios varža	1,894		
			—	1,05
2	Po bombardavimo išstovėjus vakume 29 paras	1,807		
			—	1,19
3	Po kaitinimo vakume 23 min.	2,147		
			—	1,13
4	Išstovėjus vakume 17 parų	1,903		
			—	1,12
5	Po kaitinimo azoto dujose 20 min.	2,140		
			—	1,15
6	Išstovėjus vakume 23 paras	1,852		
			—	1,17
7	Po kaitinimo azoto dujose 7 min.	2,169		

Tyrimui į stiklo indelį buvo įlydyta chemiškai gryna paladžio viela Nr. 6 firmos Schering - Kahlbaum. Vielos ilgis buvo 14,6 cm., diametras 0,1 mm., pradžios varža 2,150 Ω. Pripildžius indelį silpnai parūgštintu destiliuotu vandeniu, paladžio viela buvo sujungta su katodu, o specialiai į indelį įdėta plati-

nos viela — su anodu. Krauta 20 valandų elektros srove 7 miliamperų. Pakilus temperatūrai, indelio skystis pasiekė vario laidą ir ant paladžio vielos pasirodė vario pėdsakai. Išplovus ir išdžiovinus indelį, vario pėdsakų ant vielos nebuvo matyti, todėl atrodė, kad ji dar tinka tolimesniems tyrimams. Apkrovus vandeniliu, vielos varža pakilo ligi 3,831 Ω , o santykis su pradžios varža buvo 1,78. Apskaičiavus okluduotų dujų kiekį, gauta 1127 vielos tūriai. Apkraujant elektrolitiškai, paprastai paladis okluduoja vandenilio apie 1000 metalo tūrių, o varžų santykis siekia apie 1,69. Mano gautieji skaičiai buvo kiek perdideli. Atsižvelgiant, kad, neišlaikant vienodų krovimo sąlygų ir nevienodais metodais nustatinėjant okluduotų dujų kiekį, įvairių autorių duomenys gana žymiai skiriasi, šie rezultatai atrodė patenkinami.



Br. 8. Elektrolitiškai vandeniliu apkrautų paladžio vielų Nr. 6 ir Nr. 8 varžos kitimas vakume.

Apkrovus elektrolitiškai viela su indeliu buvo prilydyta prie vakumo aparatūros ir ištrauktas oras. Vakume varža pradėjo pulti. Br. 8 kreivė Nr. 6 (kryžiukais) vaizduoja šios vielos varžos kitimą vakume. Varža čia yra atidėta dešinėje braižinio pusėje ant ordinatos. Matomi žymūs kreivės įlinkimai vargu yra charakteringi pažymiai, nes abscisų ašim yra laikas. Tyrimų metu aparatūra nelaikė gerai vakumo ir porą kartų rei-

kėjo įleisti orą iki atmosferos spaudimo. Tatai galėjo atsiliepti į vandenilio nukrovimo eigą bei varžą ir šiek tiek iškreipė laiko koordinatą. Punktyru pažymėta vielos Nr. 6 pradžios varža.

Išstovėjus vielai Nr. 6 vakume 20 parų, varža nuo 3,831 Ω [35]) nupuolė ligi 2,099 Ω. Naudojantis Fischerio formule apskaičiavus atiduotų dujų kiekį, gauta 1192 tūriai. Kaip matom, varža puolė žemiau pradžios varžos (2,150 Ω), o atiduotų dujų kiekis gauta didesnis negu apskritai jų buvo okluduota. Toki reiškiniai sunkiai išaiškinami dujų okluzija, bet lengvai suprantami matant, kiek skirtingai keičiasi paladžio dimensijos ir struktūra nukraujant vandenilį vakume be kaitinimo. Iš skaitlingų tyrimų žinom, kad, apkrovus paladį vandeniliu, vielos dimensijos padidėja apie 3%. Tokio plonos vielos padidėjimo paprasta akimi visai negalima pastebėti. Vandeniliu apkrauta viela, lygiai kaip ir neapkrauta, turi metališką žibėjimą ir atrodo visai kompaktiška. Nukraujant vandenilį elektrolitiškai arba kaitinimu, vielos dimensijos grįžta bemaž į pradžios būklę. Visai priešingai atsitiko nukraujant vandenilį vakume be kaitinimo. Atiduodama dujas vakume, viela pradėjo korėti, neteko metališko žibėjimo, diametras pasidarė net keletą kartų didesnis, varža žymiai sumažėjo. Elektrolitiškai vandeniliu apkrautos paladžio vielos struktūra ir varža aukštame vakume keitėsi panašiai, kaip kinta struktūra ir varža vakume kaitintos arba bombarduotos vielos. Todėl kaitinant koringą vielą vakume ir šiuo atveju galima buvo laukti panašių duomenų, koki buvo gauti kaitinant koringą vielą Nr. 2 vakume.

Atostogų metu koringa viela išstovėjo 28 paras ore prie atmosferos spaudimo. Per tą laiką varža nuo 2,099 Ω pakilo ligi 2,173 Ω. Ištraukus orą, vakume varža nepuolė, bet pamažu pradėjo kilti. Per dvi paras varža pakilo ligi 2,182 Ω. Šis varžos pakilimas atvaizduotas paskutiniu kreivės (Nr. 6) tašku. Atrodė, kad žemesnės varžos nebus galima gauti, todėl viela buvo kaitinta vakume 22 minutes pastovia 0,5—0,6 amperų elektros srove. Kaitinant viela pasidarė kompaktiška ir trum-

---

[35]) Nutraukus kraujamąją srovę ir lydant vielą Nr. 6, prie vakumo aparatūros, varža kiek krito. Apskaičiavimams imta varža gauta tuoj po elektrolitiško apkrovimo.

pesnė, diametras žymiai sumažėjo. Po kaitinimo varža siekė 3,603 Ω ir vakume gana staiga pradėjo pulti. Per 5 paras varža nupuolė ligi 2,516 Ω. Vielai nutrūkus toliau varžos ki-

Tabelė Nr. 3.

Eilės Nr.	Tyrimų pavadinimas	Varža omais	Okluduoti ar atiduoti dujų tūriai	Varžų santykiai	Pastabos
1	Viela Nr. 6. Ilgis 14,6 cm. diametras 0,1 mm.				
1	Pradžios varža	2,150			
			+1127	1,78	
2	Apkrovus vandeniliu elektrolitiškai	3,831			
			—1192	1,83	
3	Išstovėjus vakume 20 parų ..	2,909			
			—	1,72	
4	Po kaitinimo vakume 22 min. ..	3,603			
			—	1,41	viela nutrūko
5	Išstovėjus vakume 5 paras	2,516			
	Viela Nr. 8. Ilgis 14,3 cm. diametras 0,1 mm.				
1	Pradžios varža	2,097			
			+ 728	1,51	
2	Apkrovus vandeniliu elektrolitiškai	3,177			
			—1088	1,75	
3	Ištovėjusios vakume 17 parų ..	1,813			
	„ „ 18 parų ..	(2,043)	—	1,68	
4	Po I-jo kaitinimo vakume 32 min.	3,052			
			—	1,57	
5	Išstovėjus vakume 13 parų	1,944			
			—	1,98	
6	Po II-jo kaitinimo vakume 30 m.	3,848			
			—	1,90	
7	Išstovėjus vakume 21 parą	2,022			
			—	2,22	
8	Po III-jo kaitinimo vakume 30 m.	4,491			
			—	1,60	viela nutrūko
9	Išstovėjus vakume 3 paras	2,807			

Eilės Nr.	Tyrimų pavadinimas	Varža omais	Okluduoti ar atiduoti dujų tūriai	Varžų santykiai	Pastabos
	Viela Nr. 7. Ilgis 14,55 cm. diametras 0,1 mm.				
1	Pradžios varža	2,148			
2	Apkrovus vandeniliu elektrolitiškai	3,539	—	1,65	
			—	1,76	
3	Minimalė varža vakume	2,015	—	(2,14)	
4	Po kaitinimo vakume 48 min...	4,319	—	1,54	kaitinant viela nudulkėjo.
5	Išstovėjus vakume 4 paras	2,813	—	1,14	
	„ „ 7 paras	3,210			

timo nebuvo galima sekti. Tabelėj Nr. 3 paduota vielos Nr. 6 maksimalės ir minimalės varžos, gretimų varžų santykiai ir okluduoti bei atiduoti vandenilio tūriai, apskaičiuoti pagal Fischer'io formulę iš varžos pasikeitimų. Nepabaigus užsibrėžtos tyrimų serijos su vandeniliu, elektrolitišką paladžio vielos apkrovimą vandeniliu reikėjo pakartoti.

Įlydyta buvo iš karto dvi chemiškai grynos paladžio vielos Nr. 7 ir Nr. 8, firmos Sch. - Kahlbaum. Vielos Nr. 7 ilgis buvo 14,55 cm., pradžios varža 2,148 Ω vielos Nr. 8 ilgis 14,3cm., pradžios varža 2,097 Ω. Abidvi buvo atpiautos nuo to paties gabalo ir turėjo 0,1 mm. diametrą.

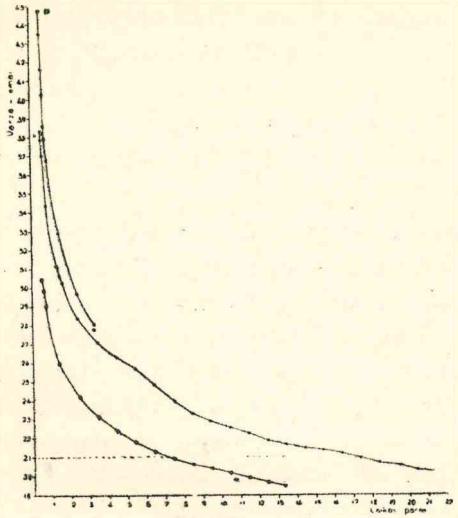
Viela Nr. 8 buvo krauta 21 valandą elektros srove 3 miliamperų. Apkrovus varža pakilo ligi 3,177. Apskaičiavus okluduoto vandenilio kiekį, gauta 728 tūriai ir varžų santykis 1,51. Šiuo atveju vandenilio buvo okluduota žymiai mažiau. Priežastis buvo visai neaiški. Tiesa, apkraujant vartota silpnesnė elektros srovė ir kiek daugiau parūgštintas vanduo, bet tatai neprivalėtų daryti žymesnės įtakos į okluduotų dujų kiekį. Tolimesni tyrimai šį klausimą kiek paaiškino. Elektrolitiškai vandeniliu apkrautą vielą palikus stovėti vakume, per 17 parų

varža nuo 3,177 Ω nupuolė ligi 1,813 Ω. Apskaičiavus atiduotų dujų kiekį, gauta 1093 tūriai ir varžų santykis 1,75. Šie duomenys visai gerai sutampa su vielos Nr. 6 duomenimis. Bet čia gaunam dar ryškesnį paradoksą: viela atiduoda vandenilio 300 tūrių daugiau, negu jo buvo okludavus. Labai galima, kad firmos pagamintoje vieloje yra šiek tiek vandenilio, bet abejotina, kad jo būtų toki dideli kiekiai. Patikimesnė yra mintis, kad Fischer'io formulė ne visais atvejais tinka okluduotiems ar atiduotiems dujų kiekiams apskaičiuoti. Formule okluduoti ar atiduoti dujų kiekiai apskaičiuojami iš varžos pasikeitimų. Tyrimai parodė, kad paladžio varža žymiai kinta ir be dujų okluzijos. Tokiais atvejais, nors varža kinta, bet Fischer'io formule visai negalima naudotis, nes priešingai gautume net tokią išvadą, kad kaitinamas aukštame vakume paladis kartais daugiau dujų okluduoja, negu kaitinamas vandenilio atmosferoj. Todėl atrodo, kad Fischer'io formule tiksliai galima naudotis tik elektrolitiškai apkraujant ar nukraujant paladį vandeniliu autoriaus nustatytose okluzijos ribose, būtent, tarp 30 ir 950 tūrių. Pradėdamas šį darbą žymiai daugiau pasitikėjau Fischer'io formule, todėl plačiai naudojausi ja ir koringos vielos okluduotiems ar atiduotiems dujų tūriams apskaičiuoti. Priėjus aukščiau minėtos išvados, reikia pabrėžti, kad koringos vielos okluzijos duomenys yra mažai patikimi skaičiai, paimti daugiau palyginimui su kitais okluzijos duomenimis. Tik tiesiogiai matuojant okluduotų ar atiduotų dujų kiekį galima gauti patikimesnius rezultatus.

Br. 8 kreivė Nr. 8 vaizduoja vandeniliu elektrolitiškai apkrautos vielos Nr. 8 varžos kitimą vakume. Šios kreivės varža atidėta ant ordinatos, esančios kairėje pusėje, o taškai pažymėti ratukais. Pradžioj taškai sudaro tiesę, vėliau varža visai staigiai pradeda pulti žemyn ir, pasiekus minimumą, vėl staigiai pradeda kilti į viršų. Staigus varžos puolimas sutampa su gretimos vielos Nr. 7 kaitinimo laiku ir greičiausia yra temperatūrinės kilmės. Varžos kilimas į viršų kreivės gale yra jau keletą kartų pastebėtas ir gali būti struktūros kitimo ar kristalų persiorientavimo pasėka, nes toks varžos pakilimas kreivės gale gauta ir dujomis neapkrautai vielai.

Varžai vakume pasiekus minimumą ir pradėjus kilti, viela Nr. 8 buvo pirmą kartą kaitinta 32 minutes vakume elektros

srove 0,5—0,55 amperų. Po kaitinimo koringa viela pasidarė kompaktiška, diametras sumažėjo, varža pakilo ligi 3,052 Ω. Palikus stovėti vakume, viela pradėjo korėti, diametras darėsi žymiai didesnis, varža pradėjo kristi. Per 13 parų varža nupuolė žemiau pradžios varžos ir viela buvo antrą kartą kaitinta 30 minučių, tokio pat stiprumo elektros srove. Varžos ir struktūros kitimo procesas ėjo tokia pat linkme kaip po pirmojo kaitinimo. Vakume nupuolus varžai žemiau pradžios varžos, viela dar trečią kartą buvo kaitinama vakume. Po trečiojo kaitinimo, išstovėjusi 3 paras vakume viela nutrūko. Nutrūkusios vielos paviršius tirtas mikroskopu, o diametras išmatuotas komparatorium.



Br. 9. Paladžio vielos Nr. 8 varžos kitimas vakume po kaitinimo vakume. Punktyru pažymėta vielos pradžios varža.

Vielos Nr. 8 maksimalės ir minimalės varžos bei gretimų varžų santykiai surašyti tabelėje Nr. 3, o varžos kitimas vakume po pirmojo, antrojo ir trečiojo kaitinimo vakume atvaizduotas trimis br. 9 kreivėmis. Visais atvejais kaitinant koringą vielą vakume, jos diametras sumažėja, o varža žymiai padidėja. Palikus vielą stovėti vakume, kintant struktūrai, varža vėl nupuola net žemiau pradžios varžos. Varžų santykis kaitinant koringą vielą vakume siekė net 2,22. Tatai rodo, kad

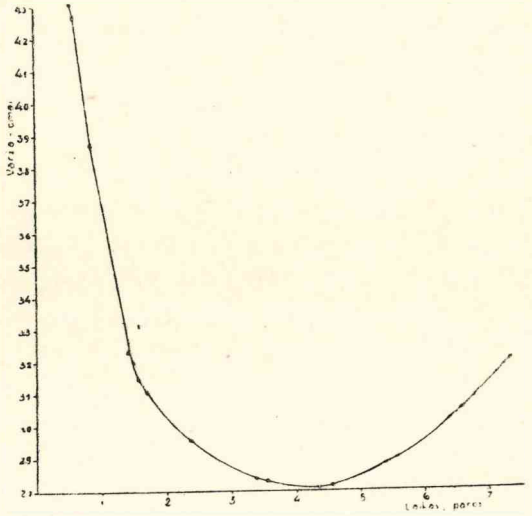
elektrolitiškas apkrovimas vandeniliu ir jo nukrovimas vakume labai gerai išjudina paladžio struktūrą. Bet šiaip vielos Nr. 8 varžos ir struktūros kitimas vakume eina tokia pat linkme, kaip vielos Nr. 2, kurios panašūs varžos kitimo duomenys atvaizduoti kreivėmis br. Nr. 6.

Šie tyrimai galutinai patvirtina ankstyvesnius duomenis, kad struktūra turi labai didelės įtakos paladžio varžai. Elektrolitiškai apkrovus paladį vandeniliu ir nukrovus jį vakume be kaitinimo, viela iškorėja, diametras padidėja, varža puola. Bet iškorėjusios vielos dimensijos ir varža kinta ir be dujų pagelbos, vien keičiant temperatūrą ar laikant vielą vakume. Svarbu pabrėžti, kad atiduodant vandenilį vakume ir stovint neapkrautai vandeniliu vielai vakume, vielos diametras, struktūra ir varža kinta vienoda linkme. Kintant struktūrai, galima gauti net didesnius varžų santykius, negu okluduojant ar atiduodant vandenilį. Todėl kyla klausimas, ar okluduotas vandenilis tiesiogiai daro tokios didelės įtakos varžai, kokia ligi šiol jam buvo priskiriama? Šis klausimas bus plačiau paliestas bendrose diskusijose.

Atiduodant paladžio vielai dujas vakume be kaitinimo, varža dažnai pasiekia minimumą ir pradeda vėl kilti. Šį reiškinį sunku yra išaiškinti dujų atidavimu, bet, kintant vien struktūrai, toks efektas dar nebuvo gautas. Vielos Nr. 7 tyrimai parodė, kad varžos pakilimas kreivės gale tikrai gali būti struktūros kitimo padarinys. Apkrovus vielą Nr. 7 vandeniliu elektrolitiškai ir nukrovus ją vakume, koringa viela 48 minutes buvo kaitinta vakume elektros srove 0,55—0,60 amperų. Kaitinta buvo kiek stipriau kaip paprastai, todėl viela truputį nudulkėjo. Nuo 2,015 Ω varža pakilo ligi 4,319 Ω ir vakume pradėjo mažėti. Per 4 paras varža nupuolė ligi 2,813 Ω ir pamažu vėl pradėjo kilti. Per tris paras varža pakilo ligi 3,210Ω ir viela, veikiama vien savo svorio jėgos, nutrūko. Apskritai, varžos kilimą kreivės gale negalima ilgai sekti, nes iškorėjusi viela visiškai netenka mechaniško tvirtumo ir lengvai nutrūksta.

Br. 10 kreivė vaizduoja vielos Nr. 7 varžos kitimą vakume po kaitinimo vakume. Tabelėj Nr. 3 surašyta jos maksimalės ir minimalės varžos bei jų santykiai. Vielai Nr. 7 minimalė varža vakume buvo gauta po 4 parų, tuo tarpu vielai Nr. 8 ji nepasiekta ir po 20 parų. Toks nevienodumas greičiausia pri-

klauso nuo nevienodos vielos praeities. Apskritai, neturint tikslesnių kriterijų, kuriais remiantis galėtume nustatyti, kuomet dviejų koringų vielų struktūra yra vienodoje būklėje, labai sunku gauti ir vienodus tyrimų rezultatus.



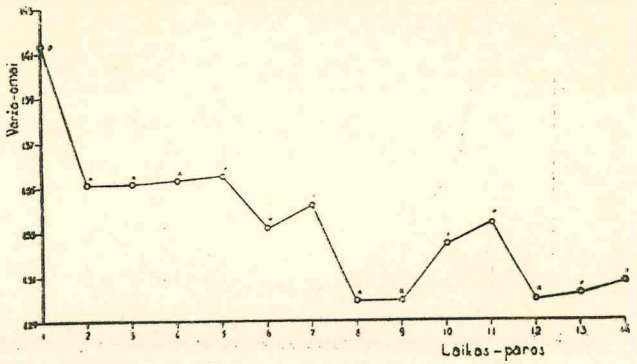
Br. 10. Paladžio vielos Nr. 7 varžos kitimas vakume po kaitinimo vakume.

Nors tyrimai rodo, kad varžos pakilimas kreivės gale yra struktūros kitimo pasėka, bet ne visiškai aišku, kodėl, stovint vielai vakume, varža iš pradžios puola, o paskiau pradeda kilti. Šį klausimą geriau galėtų nušviesti tikslesni dimensijų matavimai, nes tyrimai rodo, kad, kintant paladžio varžai, visuomet keičiasi ir jo dimensijos bei struktūra. Jei proceso gale varžai didėjant dimensijos nesikeistų, tatai rodytų, jog varžos pasikeitimas čia priklauso nuo procesų, vykstančių metalo viduje.

* *
*

Buvo taip pat mėginta tirti molibdeno ir volframo struktūros įtaka varžai. Bet iš atskirų, gana netvarkingų varžos pasikeitimų kaitinant vielą vakume ar dujose, sunku buvo spręsti apie struktūros įtaką varžai, o panaši į paladžio varžos - struktūros kreivė negauta. Nei bombardavimu, nei kaitinimu

dujose ar vakume negalima volframo ir molibdeno struktūros tiek išjudinti, kad toliau ji pati kistų vakume. Pabaigus bombardavimo ar kaitinimo procesą, šių metalų varža visą laiką lieka pastovi. Br. 11 kreivė vaizduoja volframo vielos varžos kitimą, kaitinant ją vakume bei azoto dujose. Ant ordinatos atidėta varža omais, ant abscisos pažymėta lygiais tarpais atskiri procesai darbo eigos tvarka. Raide p pažymėta pradžios varža, a — varža po kaitinimo azoto dujose, v — varža po kaitinimo vakume. Iš kreivės matom, kad pakartotinas kaitinimas azoto dujose ir vakume nedavė tiek aiškių varžos svy-



Br. 11. Volframo vielos varžos kitimas, kaitinant ją vakume ir azoto dujose.

ravimų, kad iš jų būtų galima spręsti apie azoto dujų įtaką volframo varžai. Kaitinimus kartojant, varžos kitimai darosi vis mažesni ir galutinai turi tendencijos varža likti pastovi. Tatai galima aiškinti rekristalizacija arba vielos atsigavimu nuo apdirbimo pasėkų, bet vargu turi ką nors bendra su azoto dujų okluzija ar atidavimu.

Struktūros kitimas.

Jau Graham'as[36]) ir Thoma[37]) pastebėjo, kad paladžio viela, okluduodama vandenilį, žymiai pailgėja. Jų tyrimai nepasižymi dideliu tikslumu, todėl vėliau dar keletas autorių

[36]) W. P. Graham, Pogg. Ann. 136. 317. 1869.
[37]) M. Thoma, Z. für physik. Chemie. 3. 69. 1889.

specialiai šį klausimą nagrinėjo. F. Ficher'is[38]), tiksliai matuodamas vielos ilgį, prieina išvados, kad paladžio viela, apkraujant ją vandeniliu iki 980 tūrių, pailgėja tiesiai proporcingai okluduoto vandenilio kiekiui. Jis nustato ir pailgėjimo koeficientą: vieno centimetro ilgio viela okluduodama vieną vandenilio tūrį pailgėja 0,00002539 cm. Okluduojant vandenilio daugiau kaip 980 tūrių, pailgėjimas kyla žymiai staigiau. Elektrolitiškai vandeniliu apkrautą vielą sujungus su anodu ir deguonies pagelba pašalinus iš metalo vidaus vandenilį, viela vėl patrumpėja ir net daugiau, negu apkraujant pailgėjo. Pv., 220 mm. viela apkrauta vandeniliu pailgėja 6,452 mm. arba 2,9%, o nukrauta patrumpėja 7,689 mm. Patrumpėjimas didesnis už pailgėjimą net 1,2 mm.[39]) F. Fischer'is vielos diametro kitimo nematuoja, bet mano, panašiai kaip Graham'as ir Thoma, kad okluduojant vandenilį diametras padidėja tokia pat proporcija kaip ilgis. Atiduodama vandenilį viela patrumpėjanti, bet diametras vargu sumažėjąs, nes žinoma, kad metalo tankumas, atidavus vandenilį, ne padidėja, o sumažėja. Paladžio varža, atidavus vandenilį, pasiekia pradžios būklę, todėl F. Fischer'is mano, kad pakitusio diametro įtaką varžai išlygina padidėjusi specifinė varža.

G. Wolf'as[40]), apkraudamas paladį vandeniliu iš dujiškos fazės, matavo pailgėjimą ir diametro pasikeitimą. Tik savo duomenis neatvaizdavo grafiškai. Apskaičiavus jo tabelėj I patiektus matavimo duomenis[41]), randam, kad, apkrovus vandeniliu, viela pailgėja apie 3,19%, diametras padidėja 6,78%, o skerskrodžio plotas net 14,04%. Šie duomenys aiškiai neigia Fischer'io nuomonę, kad diametras kinta tokiu pat santykiu kaip ilgis. Naudojantis Wolf'o ir Fischer'io duomenimis, ilgio ir diametro kitimas atvazduota br. 12 krevėmis. Ant abscisų ašies atidėta okluduotas vandenilis tūriais, ant ordinatų — pailgėjimas nuošimčiais. Apatinė kreivė vaizduoja vielos pailgėjimą pagal Fischer'io[42]) duomenis, vidurinė — vielos pailgėjimą, o viršutinė — diametro padidėjimą pagal Wolf'o duome-

---

[38]) F. Fischer, l. c.

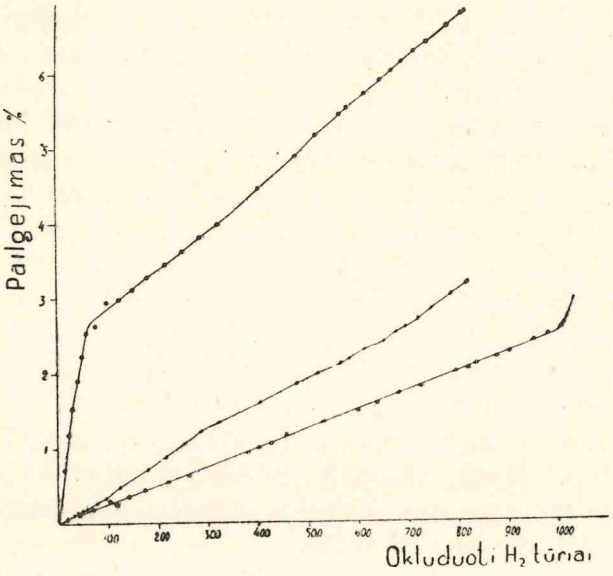
[39]) F. Fischer, l. c. tabelė X, pusl. 523.

[40]) G. Wolf, Z. für physik. Chemie, 87. 575. 1914.

[41]) G. Wolf, l. c. 584 pusl.

[42]) F. Fischer, l. c. tabelė VII, br. 9, pusl. 520.

nis. Kreivė rodo, kad, prasidėjus okluzijai, diametras staiga didėja ir tik viršum 50 okluduotų tūrių pradeda kilti žymiai lėčiau. Bet ir čia diametro padidėjimas yra staigesnis už ilgio pasikeitimą. Wolf'o tiriamos vielos ilgio kitimo kreivė taip pat



Br. 12. Paladžio vielos ilgio ir diametro kitimas, okluduojant vandenilį pagal Wolf'o ir Fischer'io duomenis.

nesutampa su Fischer'io kreive, o kiek staigiau kyla į viršų. Toks skirtumas greičiausia susidaro dėl to, kad autoriai skirtingais metodais nustatinėja okluduoto vandenilio kiekį. Fischer'io vartotas voltametrinis metodas duoda visuomet kiek per aukštą rezultatą, todėl ir jo kreivė yra kiek lėkštesnė.

Vielos varža priklauso nuo skerskrodžio ploto — q, ilgio — l ir specifinės varžos ϱ: $\delta R = \frac{l}{\varsigma q}$. Skerskrodžio plotui didėjant žymiai greičiau negu ilgiui, vielos varža turi mažėti. Iš Wolf'o duomenų apskaičiavę, kiek padidėja nuo okluduoto vandenilio paladžio vielos ilgis ir skerskrodžio plotas, gauname, kad padidėję dimensijos privalėtų sumažinti vielos varžą 9,5%. Okluduojant vandenilį, dimensijos kinta varžą mažinančia linkme. Vandenilį nukraujant elektrolitiškai arba

kaitinimu, dimensijos grįžta bemaž į pradžios būklę. Taigi čia jos keičiasi priešingai, t. y. varžą didinančia linkme. Suprantama, dimensijų įtaką varžai lengvai gali kompensuoti drauge kintanti specifinė varža.

Jau Wolf'as pastebi, kad, atiduodant paladžo vielai vandenilį vakume, jos varža puola, bet dimensijos lieka nepasikeitusios. Tik kaitinant viela vėl įgyjanti savo pradžios dimensijas. Pirmame savo darbe aš pastebėjau dar daugau, būtent, kad po bombardavimo gyvsidabrio ionais arba atiduodant vandenilio bei azoto dujas vakume be kaitinimo, paladžio vielos diametras net žymiai padidėja[43]) ir tik kaitinant įgyja savo pradžios storumą. Neišmatavęs diametro kitimo ir neatkreipęs tinkamo dėmesio, aš padariau klaidingą išvadą, būk mano duomenys sutampa su kitų autorių duomenimis. Iš tikrųjų čia buvo visai priešingas efektas; atiduodant dujas, diametras ne sumažėjo, bet net žymiai padidėjo.

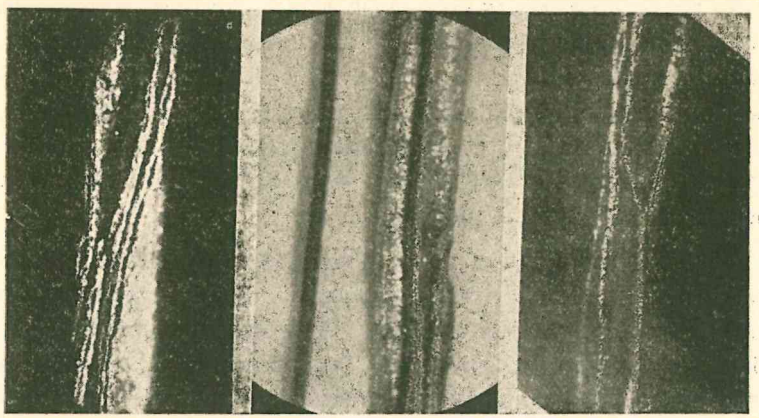
Paladžio viela Nr. 1 po bombardavimo gyvsidabrio ionais pradėjo vakume korėti, darėsi grabėta ir trumpesnė, diametras žymiai padidėjo, varža sumažėjo. Iškorėjusiai vielai nutrūkus, ji buvo padėta po mikroskopu. Visa viela atrodė akėta ir išvagota spirališkai einančiais grioveliais. Koringą paviršių sudarė lyg maži pusrutuliai, turį metališką žibėjimą. Padėjus greta koringą ir kompaktišką paladžio vielą, atpiautą nuo to paties gabalo, Abbé komparatorium (tikslumas 0,001 mm.) buvo mėginta preciziškai išmatuoti abiejų diametrus. Bet koringos vielos diametro nebuvo galima tiksliai išmatuoti, nes grabėta viela vienoje vietoje buvo žymiai storesnė, kitoje plonesnė. Sukant vielą ratu, net toje pat vietoje galima buvo gauti skirtingus diametrus. Išmatavus keliose vietose ir paėmus aritmetinį vidurkį, galima sakyti, kad koringos vielos diametras siekė $0,5 \pm 0,05$ mm. Patikrinus nevartotos kompaktiškos vielos diametrą, gauta 0,1 mm. Iškorėjusios vielos diametras padidėja net 5 kartus. Palyginus su Fischer'io spėjamu 2,9% ir Wolf'o išmatuotu 6,78% diametro padidėjimu, mano gautas pakitimas yra nepaprastai didelis. Be to, jis gaunamas ir be dujų okluzijos ar atidavimo. Pakaitinus koringą vielą vakume, ji pasidaro kompaktiška, diametras sumažėja, o palikus stovėti va-

---

[43]) A. Puodžiukynas, l. c. 260, 263 pusl.

kume ji vėl iškorėja, diametras padidėja. Matuojant komparatorium po trijų kaitinimų vakume iškorėjusią vielą Nr. 8, gauta toks pat diametro padidėjimas, kaip vielos Nr. 1. Tik koringa viela Nr. 8 nuo pakartotinų kaitinimų buvo taip suskilus, kad per jos plyšius kiaurai galėjo pereiti šviesos spinduliai.

Negalint tiksliai išmatuoti koringos vielos diametro, buvo pagaminta vielos Nr. 1 kelios mikrofotografijos. Vaizdai



a b c

Fig. 1. Koringos paladžio vielos Nr. 1 mikrofotografijos.

a, b, c rodo tos pačios vielos įvairias nuotraukas. Fotografijos a ir c ryškiai rodo vielos iškorėjimo formą ir diametro nelygumus. Fotografijoj b greta koringos padėta kompaktiška, firmos pagaminta viela atpiauta nuo to paties gabalo kaip ir koringoji viela. Čia galima įvertinti diametro pakitimą. Ir mikrofotografija rodo, kad koringos vielos diametras yra apie 5 kartus didesnis už kompaktiškos vielos diametrą.

Vielos ilgis nekinta taip ryškiai kaip diametras. Viela korėdama darosi trumpesnė, kaitinama vakume dar kiek patrumpėja, bet kaitinant ją dujose ne visuomet galima tiksliai nustatyti ilgio kitimo kryptį. Apskritai, ilgio kitimą galima būtų nustatyti tik tiksliais matavimais. Atrodo, kad koringos vielos ilgio kitimas irgi vargu sutaptų su Wolf'o ir Fischer'io duomenimis.

Mano buvo mėginta išmatuoti, kiek pasikeičia firmos patiektos kompaktiškos vielos ilgis, palikus ją po bombardavimo stovėti vakume. Bet šie tyrimai nepavyko, nes koringa viela netenka mechaniško tvirtumo, nesiduoda įtempiama ir tuoj trūksta. Tik pavartojus specialiai pritaikytą matavimo metodą gal būtų galima nustatyti koringos vielos ilgį.

Jau iš nepaprastai didelio diametro kitimo matom, kad paladžio vielos dimensijų kitimas nuo okluduoto vandenilio yra tik nedidelė dalis galimo dimensijų kitimo. Paladžio kristalitai yra tiek silpnai tarp savęs surišti, kad metalo struktūra ir dimensijos keičiasi ir be dujų okluzijos ar atidavimo. Be to, reikia pabrėžti, kad Graham'o, Fischer'io ir kitų nustatytas paladžio dimensijų kitimas nuo okluduoto ar atiduoto vandenilio nei savo dydžiu nei kryptim nesudaro visuotinai galiojančios taisyklės. Elektrolitiškai ar iš dujiškos fazės vandeniliu apkrautą vielą nukraujant be kaitinimo vakume, jos diametras ne tik kad nesumažėja, bet net 5 kartus padidėja. Čia atiduodant dujas, gaunam visiškai priešingą diametro kitimą, koks paprastai konstatuojamas. Todėl norint paladžio vielos dimensijų kitimą apibendrinti, reikėtų padaryti tikslesnius matavimus ir atsižvelgti į naujai konstatuotus faktus.

Bendros diskusijos.

Tyrimai parodė, kad paladžio struktūros kitimas turi labai didelės įtakos jo varžai. Palyginę vielos varžos kitimą dėl okluduoto vandenilio su varžos kitimu gautu vien dėl struktūros pasikeitimo, pastebime, kad struktūrai kintant varža keičiasi ne mažiau negu vandenilį okluduojant. Gal struktūros kitimas, bet ne vandenilio ar kitų dujų okluzija ir yra vienintelė paladžio varžos kitimo priežastis? Pamėginkim nustatyti taisyklę, kaip keičiasi paladžio vielos varža, kintant jos diametrui ir struktūrai ir pritaikinkim ją įvairiems varžos kitimo atvejams. Ilgis, lyginant su diametru, keičiasi gana mažai, todėl jo įtaką varžai galime skaityti visai nežymia.

Dujomis apkrautai ar neapkrautai paladžio vielai stovint vakume, ji korėja, dia-

metras žymiai didėja, varža puola; priešingai, kaitinant koringą vielą vakume ar dujose, ji darosi kompaktiška, diametras mažėja, varža kyla. Koringoj būklėj metalo dalelės yra ne taip glaudžiai sukibusios kaip kompaktiškoj, todėl koringos vielos varža turėtų būti didesnė negu kompaktiškos. Tyrimai rodo, kad varža kinta priešinga linkme: vielai korėjant, varža puola, vielai virstant kompaktiška, varža kyla. Todėl galima prileisti, kad didelės įtakos varžai daro diametro kitimas, nes varžai mažėjant, diametras atatinkamai didėja, o varžai kylant jis mažėja. Atsimenant, kad vielos varža yra atvirkščiai proporcinga skerskrodžio plotui, toks varžos kitimas visai atitinka diametro kitimui. Dirbant su koringa viela, gaunamas toks didelis diametro kitimas, kad varža privalėtų dar daugiau keistis negu faktinai konstatuojama. Atrodo, kad dalį varžos gali kompensuoti kartu su struktūros kitimu kintanti paladžio specifinė varža.

Kelis kartus pastebėta, kad vielai korėjant, varža pasiekia minimumą ir paskiau pradeda kilti. Toks varžos pakilimas gauta ir be dujų įtakos, puolant varžai po kaitinimo vakume. Nors nežinoma kaip kinta čia diametras, bet mažai galima tikėti, kad prie tų pačių sąlygų iš karto diametras didėtų, o paskiau pradėtų mažėti. Todėl atrodo, kad vien diametro kitimu paladžio varžos kitimo problemos negalima išrišti. Gal būt, ne menkos įtakos varžai turi paladžio kristalų persiorientavimas, kuris tokioje koringoje vieloje yra lengvai įmanomas[44]).

Žinodami, kaip keičiasi varža struktūrai ir diametrui kintant, palyginkim tatai su panašiais procesais, vykstančiais dujų okluzijos metu.

Apkraujant neaktyvintą firmos apdirbtą paladžio vielą vandeniliu elektrolitiškai arba kaitinimu, diametras ir ilgis padidėja, nukraujant elektrolitiškai arba kaitinimu, dimensijos vėl grįžta bemaž į pradžios būklę. Iš Wolf'o duomenų matom, kad apkrovus vandeniliu pasikeitusios dimensijos privalėtų sumažinti paladžio varžą net 9,5%. Bet faktinai varža padidėja 1,69 karto. Čia diametro kitimas priešingas varžos didėjimui, todėl

---

[44]) I. O. Linde ir G. Borelius, l. c., tirdami paladžio-vandenilio junginį röntgenografiškai kai kuriuos savo duomenis irgi aiškina kristalų persiorientavimu (758 pusl.).

atrodo, kad okluduotas vandenilis ir padidėjusi specifinė varža ne tik kompensuoja dimensijų įtaką, bet net padidina paladžio varžą 1,69 karto. Toks sprendimas būtų per daug skubus ir neapimtų visų paladžio vandenilio reiškinių. Žinom, kad persotintoj būklėj tas pats vandenilis paladžio varžą sumažina. Fischer'io matavimai rodo, kad bent ilgis šiuo atveju kinta gana žymiai. Todėl išeina, kad persotintoj būklėj vandenilis paladžio varžą sumažina arba bent nekompensuoja dimensijų varžą mažinančios įtakos. Tokia skirtinga okluduoto vandenilio įtaka paladžio varžai mėginama aiškinti nevienoda jo padėtim metale. Varža tol didėja, kol okluduotas vandenilis gali įsiskverbti į paladžio kristalų gardelį. Užpildžius visų kristalų gardelius ir dirbtinai toliau įspaudžiant vandenilį, jis pasilieka metalo porose ir šiuo atveju varža mažėja. Kodėl porose esantis vandenilis turėtų varžą sumažinti yra visai neaišku, nes gero porinio absorbento anglies varža nuo okluduoto vandenilio žymiai didėja. Į šį klausimą daug aiškumo įneštų tikslūs dimensijų ir specifinės varžos matavimai. Galimas daiktas, kad persotintoj būklėj okluduotas vandenilis dar daugiau išplečia diametrą, negu iki sotinimo ribos. Specifinės varžos tyrimų šioj srity dar visai nepastebėta.

Žymus paladžio struktūros kitimas nuo spaudimo ir temperatūros rodo, kad įvairių autorių didesni ar mažesni rezultatų skirtumai gali priklausyti nuo nevienodos struktūros būklės. Norint gauti vienodus rezultatus, reikėtų turėti griežtai definuotą pradžios būklę. Bet tatai nėra lengva. Firmos pagaminta viela vargu yra charakteringoj būklėj. Apdirbant jos kristalitai yra sulaužomi, o kaitinimu vargu atstatomi, nes ir koringa viela kaitinama darosi kompaktiškesnė. Visai kitaip yra, kai duodama kristalams vakume be kaitinimo susigrupuoti, vielai iškorėti. Nors kaitinama vakume viela vėl pasidaro kompaktiška, bet drąsiai galima tvirtinti, jog jos kristalitai yra atsipalaidavę nuo apdirbimo pasėkų.

Struktūros ir varžos atžvilgiu galima pastebėti tris charakteringas paladžio būkles: 1) firmos pagaminta kompaktiška viela, 2) vakume rekristalizavusi koringa viela, kurios varža mažesnė negu firmos pagamintos vielos varža, ir 3) kompaktiška viela, gauta kaitinant koringą vielą vakume ir turinti maksimalę varžą. Žinoma, antroji ir trečioji būklė gaunama iš tos

pačios vielos, esančios pirmoje būklėje. Bet absorbcijos - varžos tyrimams labai svarbu, nuo kurios būklės tyrimus pradėsim, nes įvairiose būklėse viela turi visai skirtingą struktūrą. Paladžio vielą, esančią antroje ar trečioje struktūros būklėje, atitinkamai apkraujant vandeniliu arba jį nukraujant, galima gauti rezultatus, kurie žymiai skirsis nuo tų rezultatų, koki paprastai yra gaunami, apkraujant ar nukraujant kompaktišką firmos pagamintą vielą vandeniliu. Šia kryptim drauge su A. Pikūnu toliau vedami tyrimai parodė, kad kaitinimu apkraujant paladžio vielą, esančią trečioje, t. y. maksimalės varžos būklėje, vandeniliu, jos varža sumažėja, o nukraujant vakume be kaitinimo gauname vėl žymų varžos puolimą[45]). Kaitinant vandenilio atmosferoj iki 230°C paladžio vielą, esančią antroje, t. y. minimalės varžos būklėje, gauname irgi varžos sumažėjimą, bet nukraujant vakume be kaitinimo, varža žymiai kyla. Čia, nukraujant vandenilį, gauname kreivę, kuri yra labai panaši į Smith'o[46]) kreivę, gautą nukraujant deguonį. Nesileisdami į platesnes šių nebaigtų tyrimų diskusijas, matome, kokios didelės reikšmės paladžio varžai turi ne vien okluduotos dujos, bet ir struktūros kitimas bei nevienoda struktūros būklė darbo pradžioje. Atsižvelgiant į struktūros kitimą, gal pasiseks apibendrinti ir gana nevienodą paladžio varžos kitimą nuo okluduotų dujų. Bet turim prisiminti, kad dujų okluzijos atveju varžą gali keisti keli faktoriai: 1) tiesiai okluduotos dujos, 2) nuo okluzijos pasikeitę dimensijos, 3) pasikeitusi struktūra ir dar galimas kristalitų persiorientavimas. Matom, kad šie faktoriai gali keisti varžą ir priešingomis linkmėmis, todėl paladžio varžos - okluzijos klausimas nėra lengvai išsprendžiamas. Bet konstatuota didelė struktūros įtaka varžai bei įvairios struktūros būklės duoda mums naujų priemonių paladžio varžos - okluzijos problemai spręsti.

---

[45]) Žiūrėk sekantį trumpą pranešimą šiame žurnale.

[46]) D. P. Smith, Z. f. Physik, 78. 815. 1932.

Santrauka.

Tyrimų tikslas buvo nustatyti, kiek įtakos daro chemiškai gryno paladžio varžai struktūros kitimas. Gyvsidabrio ionais bombarduota paladžio viela, palikta stovėti aukštame vakume, iškorėja, diametras žymiai padidėja, varža nupuola. Tokia viela yra aktyvi dujų absorbcijai ir turi aiškiai pasikeitusią struktūrą. Kaitinant koringą paladžio vielą dujose ir aukštame vakume, iš varžų skirtumo buvo tikimasi nustatyti struktūros kitimo įtaka paladžio varžai.

1. Koringą paladžio vielą pakaitinus iki tamsaus raudonumo chemiškai grynose azoto dujose, jos varža žymiai pakyla. Po kaitinimo palikus vielą stovėti azoto dujų atmosferoj, viela vėl korėja, ir varža pamažu puola. Varžos ir struktūros kitimo procesas čia eina tokia pat linkme, kaip tatai buvo gauta, atliekant panašius tyrimus vandenilio dujose.

2. Koringa paladžio viela, pakaitinta azoto dujose, pasidaro kompaktiška, jos varža pakyla, o palikta stovėti aukštame vakume vėl iškorėja, ir varža nupuola net žemiau pradžios varžos. Varžų santykiai nėra pastovūs. Imant maksimalę varžą po kaitinimo ir minimalę — nukrovus dujas, jų santykiai svyruoja nuo 1,34 iki 1,71. Ir šios ribos nėra griežtos, nes sunku atsiekti vienodą vielos iškorėjimo būklę. Pagal Fischer'io formulę apsaičiavę okluduotų ar atiduotų azoto dujų kiekį iš varžos pasikeitimų, gauname nuo 460 iki 1017 tūrių.

3. Koringą paladžio vielą, pakaitinus iki tamsaus raudonumo keliolika minučių aukštame vakume, ji (2.10^{-6} mm. Hg.), panašiai kaip pakaitinus azoto ar vandenilio dujose, pasidaro kompaktiška, diametras sumažėja, varža pakyla, o palikus stovėti aukštame vakume vėl iškorėja, ir varža gali nupulti net žemiau pradžios varžos. Paladžio kristalitai yra gana labiliškoj būklėj. Kaitinant keletą šimtų laipsnių C, koringa viela virsta kompaktiška, o aukštame va-

kume kambario temperatūroj vėl iškorėja. Net firmos pagaminta viela korėja ne vien atiduodama dujas arba po bombardavimo, bet kartais tik stovėdama aukštame vakume.

4. Atsižvelgiant į aplinkos sąlygas, paladžio vielos varža, kintant struktūrai, gali keistis ir varžą didinančia, ir varžą mažinančia linkme. Didžiausias santykis tarp maksimalės ir minimalės varžos, gautas vien struktūrai kintant, siekė net 2,22. Bendrai, kaitinant koringą vielą aukštame vakume, varža pasikeičia daugiau, negu kaitinant ją azoto ir, gal būt, net vandenilio dujose.

5. Vandeniliu elektrolitiškai apkrauta paladžio viela, palikta stovėti vakume, atiduodama dujas korėja, diametras didėja, o varža puola net daug žemiau pradžios varžos. Gauname parodoksą: nukraujant vandenilį paladžio varža daugiau puola, negu apkraujant pakilo. Pagal Fischer'io formulę iš varžos pasikeitimo apskaičiavę okluduotų ir atiduotų dujų kiekį, gauname, kad paladis kartais gali atiduoti vandenilio per 300 tūrių daugiau, negu jo buvo okludavęs. Tatai gauta ir azoto dujoms (Tab. Nr. 1). Nėra abejonės, kad nukraujant dujas be kaitinimo, gaunamas didesnis varžos puolimas priklauso ne vien nuo atiduotų dujų, bet ir nuo žymaus struktūros kitimo. Žymi struktūros kitimo įtaka paladžio varžai rodo, kad Fischer'io formulė galioja tik ten, kur nėra labai didelio struktūros kitimo. Koringai paladžio vielai iš varžos pasikeitimų apskaičiuojami okluduotų ar atiduotų dujų kiekiai yra mažai patikimi skaičiai.

6. Vielai korėjant, varža pasiekia minimumą ir pradeda kilti į viršų. Toks varžos pakilimas greičiausia yra kristalų persiorientavimo pasėka, nes, dujomis neapkrautai vielai korėjant aukštame vakume (Br. 10), jos varža paprastai puola.

7. Molibdėnui ir volframui nei bombardavimu, nei kitomis priemonėmis negautas panašus į paladžio struktūros ir varžos kitimas.

8. Žinoma, kad okluduojant vandenilį, paladžio dimensijos didėja, atiduodant grįžta bemaž į pradžios būklę. Lyginant Fischer'io paladžio vielos ilgio matavimus su Wolf'o duomenimis, konstatuota, kad Fischer'io ir kitų daromas prileidimas, jog

okluduotas vandenilis padidina diametrą tokia pat proporcija kaip ilgį (apie 2,9%), visiškai nesutampa su Wolf'o duomenimis. Nubrėžta kreivė (Br. 12) ir apskaičiuoti Wolf'o duomenys rodo, kad okluduotas vandenilis ilgį padidina 3,19%, diametrą 6,78%, o skerskrodžio plotą 14,04%. Diametrui staigiau kintant kaip ilgiui, okluduojant vandenilį pasikeitusios dimensijos galėtų sumažinti paladžio vielos varžą net 9,5%.

9. Komparatorium ir mikrofotografija nustatyta, kad paladžio vielai iškorėjus, diametras apie 5 kartus (500%) padidėja. Toks milžiniškas diametro padidėjimas gali turėti didelės įtakos vielos varžai, nes ilgis tuo pat atveju keičiasi, palyginti, nežymiai.

10. Graham'o, Fischer'io ir kitų nustatyta taisyklė, kad okluduojant vandenilį, paladžio dimensijos didėja ir atiduodant grįžta bemaž į pradžios būklę, galioja tik išlaikant tam tikras darbo sąlygas. Elektrolitiškai ar kaitinimu vandeniliu apkrautą paladžio vielą nukraujant be kaitinimo aukštame vakume, diametras ne tik kad nesumažėja, bet net apie 5 kartus padidėja.

11. Diskusijose pabrėžiama, kad firmos pagamintos paladžio vielos struktūra vargu yra charakteringoj būklėj. Apdirbant vielą, kristalitai yra sulaužomi, o kaitinimas vargu leidžia jiems rekristalizuotis, nes net koringa viela, kaitinama vakume ar dujose pasidaro kompaktiška. Paladžio vielą okluzijos tyrimams galima imti trejopoj būklėj: 1) firmos pagamintą vielą, 2) iškorėjusią vielą su minimale varža, 3) kompaktišką vielą, gautą kaitinant koringą vielą vakume ir turinčią maksimalę varžą. Atsižvelgiant nuo kurios struktūros ir varžos būklės pradėsime paladžio okluzijos - varžos tyrimus, galima gauti ne vien savo dydžiu, bet ir kryptim visai skirtingus varžos rezultatus. Tatai rodo, kad struktūros kitimas ir dujų okluzijos metu turi ne mažos įtakos paladžio varžai.

12. Paladžio varža gali keistis nuo 1) okluduotų dujų, 2) dimensijų kitimo, 3) struktūros kitimo ir galimo kristalų persiorientavimo. Kiek ir kokios įtakos paladžio varžai turi

atskiri faktoriai dujų okluzijos metu, ligi šiol sunku tiksliau pasakyti. Atrodo, kad tik praplėtus dimensijų tyrimus, patikrinus spec. varžos kitimą ir padarius okluzijos-varžos tyrimus, atsižvelgiant į įvairias paladžio struktūros būkles, galima būtų kiek tiksliau nustatyti, kiek ir kokios įtakos paladžio varžai turi okluduotos dujos.

* *
*

Šis darbas atliktas V.D. Universiteto Fizikos Laboratorijoj. Katedros Vedėjui prof. I. Končiui širdingai dėkoju už sudarymą palankių darbui sąlygų ir patarimus, skaitant šio darbo rankraštį.

Kaunas, 1935 m. spalio mėn.

Die Aenderung des elektrischen Widerstandes und der Struktur des Palladiums.

(Zusammenfassung).

Es wurde der Einfluss der Strukturänderung des chemisch reinen Palladiums auf seinen elektrischen Widerstand untersucht. Lässt man den mit Quecksilberionen bombardierten Palladiumdraht im Hochvakuum stehen, so wird er porös, der Durchmesser nimmt sehr stark zu, und der elektrische Widerstand nimmt beträchtlich ab. Dieser Vorgang ist in der Fig. 3 durch die zwei Widerstand- Zeit- Kurven dargestellt.

Der poröse Draht ist aktiv gegenüber Gasabsorbtion und hat sehr gelockerte Struktur. Das blosse Glühen des aktivierten Palladiumdrahtes in der Stickstoffatmosphäre und im Hochvakuum, schien verschieden grosse Widerstandsänderungen hervorzurufen, weil einmal die Gasabsorbtion und eine Strukturänderung, das anderemal nur eine Strukturänderung erfolgen dürfte. Aus der Differenz der Widerstände kann man vielleicht beurteilen, wievel die Strukturkomponente zum elektrischen Widerstande des Palladiums bei der Gasokklusion beiträgt.

1. Erhitzt man den aktivierten porösen Palladiumdraht im chemisch reinen Stickstoff auf dunkle Rotglut, so nimmt sein elektrischer Widerstand zu; lässt man ihn nachher bei Zimmertemperatur in der Stickstoffatmosphäre stehen, so nimmt der elektrische Widerstand des Drahtes wieder langsam ab. Dieser Prozess ist in der Fig. 4 durch eine Widerstand - Zeit- Kurve dargestellt.

2. Beim Glühen des aktivierten Palladiumdrahtes in Stickstoff wird der poröse Draht wieder kompakt, aber seine Oberfläche bleibt rauh. Der Durchmesser des porösen Drahtes nimmt beim Glühen sehr stark ab und kehrt fast auf seine Anfangsgrösse zurück, der elektrische Widerstand nimmt dagegen beträchtlich zu. Lässt man den in der Stickstoffatmosphäre geglühten Draht im Hochvakuum bei Zimmertemperatur stehen, so wird er wieder porös, der Durchmesser nimmt sehr

stark zu, und der Widerstand fällt sogar unter seinen anfänglichen Betrag. Diese Widerstandsabnahme ist in der Fig. 5 durch die Widerstand- Zeit- Kurven dargestellt. Nimmt man das Verhältnis zwischen dem maximalen Widerstande, welchen man nach dem Glühen des Drahtes im Stickstoff erhält, und dem minimalen Widerstande nach der Gasabgabe im Hochvakuum, so erhält man Verhältniszahlen, welche zwischen 1,34 und 1,71 liegen. Auch diese Grenzen sind nicht fest, weil es unmöglich ist irgendwie festzustellen, wann zwei Versuche gleiche Strukturzustände ergeben. Berechnet man nach der Fischer'schen Formel aus der Widerstandsänderung die okkludierte bzw. abgegebene Stickstoffmenge, so erhält man von 460 bis 1017 Drahtvolumina.

3. Glüht man den porösen Draht im Hochvakuum (2.10^{-6} mm. Hg.), so wird er, ebenso wie nach dem Glühen in Stickstoff oder Wasserstoff, kompakt, der Durchmesser nimmt ab, und der elektrische Widerstand nimmt zu. Lässt man nachher den Draht im Hochvakuum stehen, so wird er wieder porös, der Durchmesser nimmt zu, und der elektrische Widerstand ab. Die Struktur und Widerstandsänderung erfolgt beim Palladium ohne Gasaufnahme oder Abgabe. Das Verhältnis zwischen dem maximalen und dem minimalen Widerstande, welches nur von der blossen Strukturänderung abhängig ist, reicht sogar über 2,0, ist also grösser, als nach der Aufnahme bzw. Abgabe von Stickstoff. Der zum erstenmal konstatierte grosse Einfluss der Strukturänderung auf den elektrischen Widerstand des Palladiums macht das Vergleichen der Widerstände nach dem Glühen des Drahtes im Hochvakuum und in Gasen unnötig, weil man die Widerstandsänderung direkt aus der Strukturänderung messen kann. Die Widerstand- Zeit- Kurven der Fig. 6 und der Fig. 9 stellen die Widerstandsänderung des im Hochvakuum geglühten aktivierten Palladiumdrahtes dar, nachdem der Draht einfach im Hochvakuum stehen gelassen wurde. Die Palladiumkristallite befinden sich in sehr labilem Zustande. Sogar der von der Firma gelieferte kompakte Draht ändert seine Struktur und seinen elektrischen Widerstand beim blossen Stehen im Hochvakuum. Solch eine Widerstandsänderung mit der Zeit stellt die Kurve der Fig. 7 dar.

4. Eine Strukturänderung des Palladiumdrahtes erfolgt durch Temperatur- oder Druckänderung. Der aktivierte in Stickstoff geglühte Palladiumdraht ändert seinen elektrischen Widerstand sogar bei Atmosphärendruck (Fig. 4). Die Strukturänderung kann den elektrischen Widerstand des Palladiumdrahtes erhöhen oder erniedrigen, je nachdem welche Aussenfaktoren auf ihn wirken. Das Glühen des aktivierten porösen Palladiumdrahtes im Hochvakuum erhöht z. B. seinen elektrischen Widerstand, dagegen erniedrigt ihn das blosse Stehen im Hochvakuum wieder beträchtlich.

5. Lässt man den elektrolytisch mit Wasserstoff beladenen Palladiumdraht im Hochvakuum stehen, so wird der Draht bei der Gasabgabe ebenso porös, wie nach dem blossen Stehen des unbeladenen aktivierten Drahtes im Hochvakuum. Der Durchmesser des Drahtes nimmt dabei zu, und der elektrische Widerstand fällt weit unter seinen aufänglichen Betrag. Die zwei Kurven der Fig. 8 stellen die Widerstandsabnahme des elektrolytisch mit Wasserstoff beladenen Palladiumdrahtes im Hochvakuum mit der Zeit dar. Die nach der Fischer'schen Formel aus der Widerstandsänderung berechnete abgegebene Wasserstoffmenge sollte manchmal über 300 Drahtvolumina grösser als die okkludierte Wasserstoffmenge sein. Dasselbe wurde auch für Stickstoff festgestellt. Die Erklärung dieser Tatsache ist leicht durch die riesige Strukturänderung, welche bei der Gasabgabe erfolgt, möglich. Die Fischer'sche Formel lässt sicht nicht auf alle Widerstandsänderungen des Palladiums anwenden. Oben wurde nämlich gezeigt, dass beträchtliche Widerstandsänderungen des aktivierten Drahtes allein durch blosse Strukturänderung erfolgen können. Deswegen kann der allgemeine Gebrauch dieser Formel ziemlich grosse Fehler ergeben. Auch in dieser Arbeit nach der Fischer'schen Formel berechnete okkludierte Gasmengen können nur als einfache Vergleichszahlen angesehen werden.

6. Wird der Palladiumdraht langsam im Hochvakuum porös, so fällt sein elektrischer Widerstand, erreicht ein Minimum und nimmt manchmal wieder zu. Dieses ist aus der Widerstand- Zeit- Kurve der Fig. 10 deutlich zu ersehen. Man

kann diese Widerstandszunahme durch die Umorientierung der Kristallite erklären.

7. Für Molybdän- und Wolframdraht wurde eine dem Palladiumdraht änliche Struktur- und Widerstandsänderung nicht erhalten.

8. Es ist wohl bekannt, dass bei der Wasserstoffokklusion die Dimensionen des Palladiumdrahtes zunehmen, bei der Wasserstoffabgabe dagegen kehren sie fast wieder in den Anfangscustand zurück. Auch selbst Fischer macht, gestützt auf Graham und Thoma's Arbeiten, die Annahme, dass der okkludierte Wasserstoff den Durchmesser des Palladiumdrahtes in gleichem Verhältnisse wie die Länge (2,9%) ausdehnt. Die Längen- und Durchmessermessungen von Wolf zeigen aber, dass diese Annahme nicht richtig ist. Es wurden die Wolf'schen Resultate berechnet und neben den Fischer'schen Resultaten in Fig. 12 graphisch dargestellt. Auf der Abszisse ist der okkludierte Wasserstoff in Drahtvolumina, auf der Ordinate die prozentuelle Länge- bzw. Durchmesserzunahme aufgetragen. Die untere Kurve stellt die Längezunahme nach Fischer, die mittlere- die Zunahme der Länge nach Wolf, die obere dagegen die Zunahme des Durchmessers nach Wolf dar. Nach den Wolf'schen Messergebnissen verlängert der bis zur Sättigungsgrenze okkludierte Wasserstoff den Palladiumdraht um 3,19%; der Durchmesser nimmt um 6,78% zu, und auch der Querschnitt um 14,04%. Da die Durchmesserzunahme viel grösser als die Längezunahme ist, so müsste allein die Dimensionenzunahme den elektrischen Widerstand des Palladiumdrahtes um 9,5% vermindern.

9. Der Durchmesser des porösen Drahtes wurde mit dem Abbé - Komparator gemessen. Der poröse Draht erscheint unter dem Mikroskop durch zahlreiche spiralförmig gehende Risse ausgefurcht. Es war schwer den Draht präzise auszumessen, weil sein Durchmesser an verchiedenen Stellen nicht dieselbe Grösse besass. Der Durchmesser des ursprünglich 0,1 mm. starken Palladiumdrahtes betrug im porösen Zustande $0{,}5 \pm 0{,}05$ mm. Die Mikrophotographien des Bildes 1 (a und c) zeigen den porösen Zustand des Palladiumdrahtes; aus der Mikrophotographie b kann man auch die Durchmesserzunahme des porösen Drahtes schätzen, weil daneben zugleich auch ein

0,1 mm. starker Palladiumdraht photographiert ist. Man sieht, dass bei Gasabgabe ohne Glühen, oder bei blosser Strukturänderung im Hochvakuum der Durchmesser des Palladiumdrahtes sogar die 5- fache Anfangsgrösse erreichen kann. Diese riesige Durchmesserzunahme kann auch einen beträchtlichen Einfluss auf den elektrischen Widerstand haben. Natürlich erfolgen die Durchmesserzunahme und die Strukturänderung gleichzeitig, daher ist es schwer einen dieser Faktoren auszuschalten.

10. Die von Graham, Fischer und anderen Autoren beobachtete Gesetzmässigkeit, dass die Dimensionen des Palladiumdrahtes bei Wasserstoffokklusion zunehmen, dagegen bei Wasserstoffabgabe wieder fast in den Anfangszustand zurückkehren, gilt nur für eine ganz bestimmte Arbeitsweise. Es ist von mir gezeigt worden, dass bei der Wasserstoffabgabe im Hochvakuum ohne Glühen der Durchmesser des Palladiumdrahtes sogar um das Fünffache zunimmt.

11. Der von der Firma gelieferte Palladiumdraht besitzt kaum einen charakteristischen Strukturzustand, denn bei der Bearbeitung werden die Kristallite verschoben, und beim Glühen kann die Rekristallisation kaum wieder eintreten, weil dabei sogar ein poröser Palladiumdraht kompakt wird. Für die Okklusions- oder Widerstandsversuche können wir den Palladiumdraht in ganz verschiedenen Strukturzuständen verwenden: 1. von der Firma hergestellten unaktivierten kompakten Draht, 2. aktivierten porösen Draht, welcher den minimalen elektrischen Widerstand besitzt, und 3. aktivierten kompakten Draht, welcher den maximalen elektrischen Widerstand besitzt. Natürlich sind die Strukturzustände 2 und 3 leicht aus dem Zustande 1 zu erhalten. Je nachdem von welchem Strukturzustande ausgehend man die Abhängigkeit des Widerstandes von der Gasokklusion untersucht, erhält man sogar entgegengesetzte Resultate.

12. Der elektrische Widerstand des Palladiums kann von verschiedenen Faktoren abhängig sein: 1. von der Gasokklusion, 2. von der Dimensionsänderung, 3. von der Strukturänderung und vielleicht noch von der möglichen Umorientierung der Kristallite. Es ist schwer bei der Gasokklusion diese einzelnen Faktoren auszuschalten. Die genaue Messung der Dimensionsänderungen sowie Untersuchung der Widerstandsän-

derungen durch die okkludierten Gase bei verschiedenen Strukturzuständen werden uns vielleicht eine bessere Auskunft über den Einfluss der okkludierten Gase auf den elektrischen Widerstand des Palladiums geben können.

* *
*

Die vorliegende Arbeit wurde im physikalischen Laboratorium der V. d. G. Universität ausgeführt. Dem Leiter des Laboratoriums Herrn Prof. I. Končius spreche ich für die bereitwillige Überlassung der Mittel, sowie für die Ratschläge beim Durchlesen des Manuskripts, meinen aufrichtigen Dank aus.

Kaunas, Phys. Lab. der V. d. G. Universität,
Oktober 1935.

Dr. A. Puodžiukynas ir A. Pikūnas

Struktūros, temperatūros ir okluduoto vandenilio įtaka elektrinei paladžio varžai.

Der Einfluss der Struktur, der Temperatur und des okkludierten Wasserstoffs auf den elektrischen Widerstand des Palladiums.

Struktūros, temperatūros ir okluduoto vandenilio įtaka elektrinei paladžio varžai.

(Trumpas pranešimas).

Paladžio kristalitai yra gana labiliškoj būklėj[1]). Keičiant spaudimą ir temperatūrą, paladžio vielos struktūra gali keistis varžą didinančia ar varžą mažinančia linkme. Struktūros ir varžos kitimas gali vykti ir be dujų okluzijos arba jų atidavimo. Šiame darbe buvo mėginta nustatyti, kiek įtakos turi paladžio varžai temperatūra ir okluduotas vandenilis, esant vielai įvairiose struktūros bei varžos būklėse.

Pagaminus aukštos lydymosi temperatūros stiklo krosnelę, joje buvo įtaisyta chemiškai gryno paladžio viela ir graduuotas termoelementas. Elektriškai šildant krosnelę, galima buvo vielą įkaitinti aukštame vakume iki 600°C. Tyrimai parodė, kad firmos pagamintos neaktyvintos vielos varža, kaitinant ją aukštame vakume, kilo proporcingai temperatūrai ir vėsinant nesudarė histerezio kilpos. Todėl galima padaryti išvadą, kad neaktyvintos paladžio vielos varža aukštame vakume keičiasi proporcingai temperatūrai.

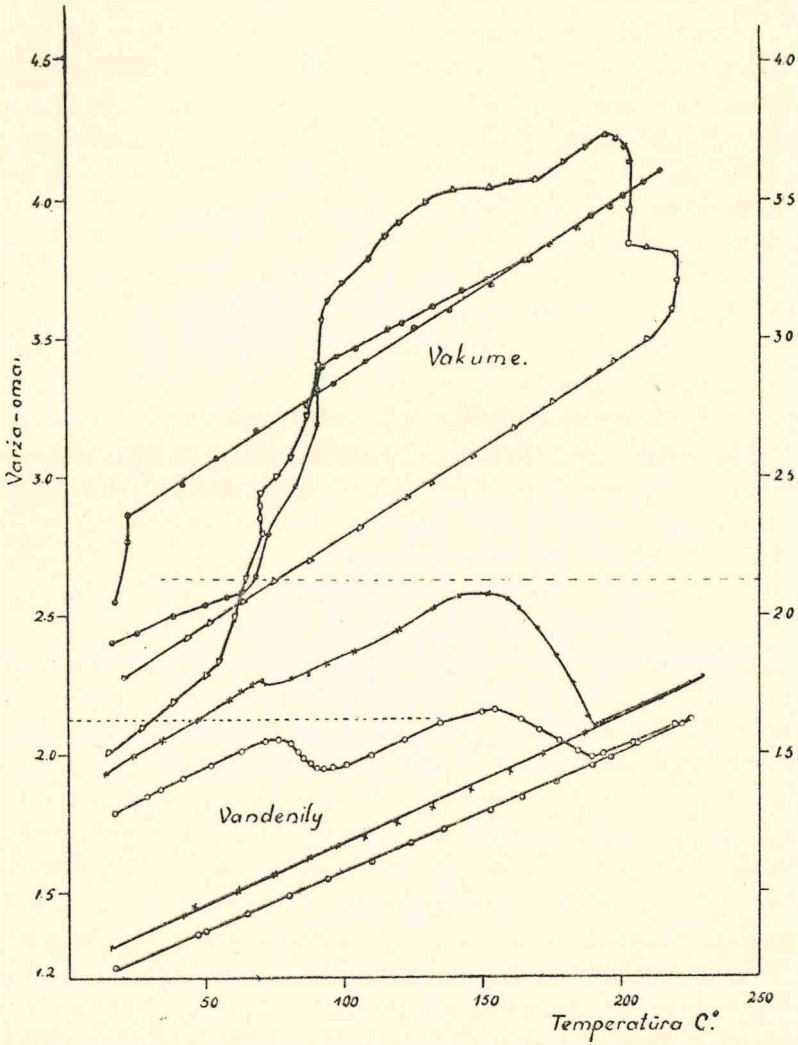
Paskiau buvo aktyvintos dvi chemiškai gryno paladžio vielos firmos Schering - Kahlbaum. Viela Nr. 1 turėjo 14,6 cm. ilgio, diametras buvo 0,1 mm., o pradžios varža 2,098 Ω ; vielos Nr. 2 ilgis buvo 14,7 cm., diametras 0,1 mm., o pradžios varža 2,120 Ω. Vielų struktūrai greičiau išjudinti, pradžioje jos abidvi buvo apkrautos elektrolitiškai vandeniliu, o paskiau vandenilis nukrautas vakume be kaitinimo. Stovėdamos aukštame vakume, vielos iškorėjo, jų diametras nepaprastai padidėjo, o varža nupuolė žemiau už pradžios varžą. Taip paruoštos vielos pradėtos kaitinti vakume bei vandenilio dujose.

Koringa viela Nr. 2 su stiklo indeliu buvo įdėta į aukštos virimo temperatūros aliejų ir iki 220°—230°C kaitinta aukštame vakume ir vandenilio dujose. Br. 1 dvi viršutinės kreivės vaizduoja koringos vielos varžos kitimą, kaitinant ją aukšta-

---

[1]) Plačiau žiūrėk šiame leidinyje A. Puodžiukyno darbą: Elektrinės paladžio varžos ir jo struktūros kitimas.

me vakume, o dvi apatinės — tos pat vielos varžos kitimą, kaitinant ją vandenilio dujose atmosferos spaudime. Ant abscisos atidėta temperatūra C⁰ laipsniais, o ant ordinatos — varža omais. Viršutinės kreivės, pažymėtos ratukais, ordinata yra dešinėje pusėje, o visų kitų kairėje pusėje. Kreivė, pažymėta



Br. 1. Koringos paladžio vielos Nr. 2 varžos kitimas, kaitinant ją aukštame vakume bei vandenilio dujose. Punktyru pažymėta vielos pradžios varža.

trikampiais, vaizduoja koringos paladžio vielos varžos kitimą, kaitinant ją pirmą kartą vakume. Kreivės pradžia prie 2 omų, o jos pabaiga kiek aukščiau. Matome, kad koringos vielos varža tik pradžioje kyla proporcingai temperatūrai. Pasiekus 60°C, kreivė lūžta ir varža pradeda kilti net laikant pastovią temperatūrą. Punktyru pažymėtoj vietoj status kreivės kilimas į viršų yra gautas laikant pastovią temperatūrą. Prie 93°C kreivė antrą kartą lūžta ir varža pradeda kilti ne taip staigiai. Atrodo, kad tarp 60° ir 93°C prasideda ir baigiasi formuotis pirmoji paladžio struktūros būklė. Apie 140°C kreivė vėl lūžta. Jei laikytume pastovią temperatūrą, varža čia žymiai nupultų, bet, keliant temperatūrą, varžos puolimą kompensuoja pakilusi temperatūra, ir gauname tik nežymų kreivės įlinkimą. Nuo 170°C varža vėl pradeda kilti proporcingai temperatūrai, todėl atrodo, kad tarp 140° ir 170°C prasideda ir baigiasi formuotis antroji paladžio struktūros būklė. Keista tik, kad pirmosios būklės susidarymo metu varža net prie pastovios temperatūros kyla, o antrosios būklės susidarymo metu ji puola. Keliant temperatūrą dar aukščiau, prie 195°C, esant pastoviai temperatūrai, gauname dar vieną staigų lūžimą ir nepaprastai žymų varžos puolimą.

Vėsinant varža visą laiką puola proporcingai temperatūrai. Čia gauname tiesę, kurios pabaiga yra aukščiau už proceso pradžios tašką. Taigi, baigus kaitinimą, varža lieka aukštesnė, kaip prieš kaitinimą.

Baigus kaitinimą, negalima pastebėti, kad vielos struktūra būtų žymiai pasikeitusi. Viela atrodo gražiai koringa. Todėl reikia manyti, kad kaitinimu gaunami žymūs varžos svyravimai charakterizuoja ne vielos dimensijų pasikeitimą, o procesus, vykstančius metalo viduje. Bet šie procesai nėra grįžtamieji, nes vėsinant jie visai nepasikartoja.

Praslinkus 14 val. po pirmojo kaitinimo, antras toks pat kaitinimas (kreive neatvaizduotas) davė įlinkimą tik prie 60° ir 93°C. Toliau varža kilo ir puolė proporcingai temperatūrai, nors puolimo tiesė buvo staigesnė už kilimo tiesę. Po kaitinimo varža buvo vėl kiek aukštesnė kaip prieš kaitinimą, o palikus stovėti aukštame vakume, ji žymiai puolė. Vielos Nr. 2 maksimales ir minimales varžas bei varžų santykius, surašy-

tus darbo eigos tvarka, galima rasti tabelėje Nr. 1. Pirmame stulpelyje pažymėta maksimalė ar minimalė proceso varža 18°C temperatūroj, antrame — dviejų gretimų varžų santykiai, o trečiame — santykiai gautosios varžos su pradžios varža.

TABELĖ Nr. 1.

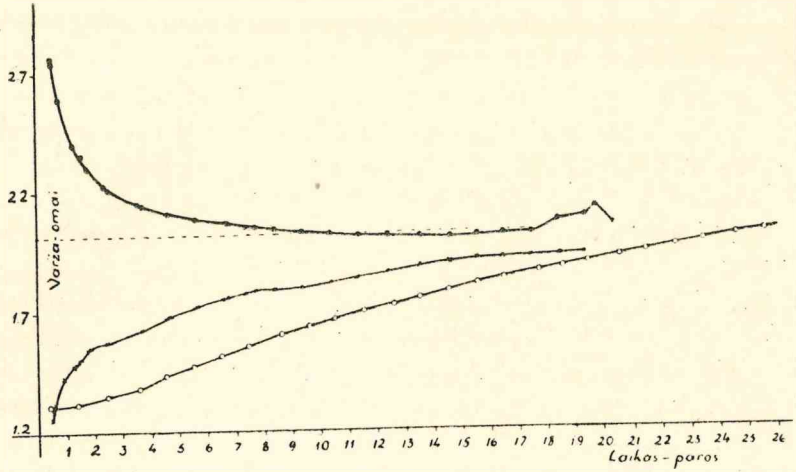
Eilės Nr.	Tyrimų pavadinimas	Varžaomais	Gret. varžų santyk.	$\frac{R_n}{R_o}$	Pastabos
	Paladžio viela Nr. 2, ilgis 14,7 cm.				
1	Pradžios varža R_0	2,120	—	1,00	
2	Elektrolitiškai apkrovus vandeniliu	3,808	1,80	1,80	
3	Išstovėjus aukšt. vakume 20 parų ..	2,023	1,88	0,95	
4	Po kaitinimo aukšt. vakume (224 C°) I kartą	2,276	1,13	1,07	
5	Išstovėjus a. vakume 14 val.	1,994	1,14	0,94	
6	Po kaitinimo aukšt. vakume (230 C°) II kartą	2,094	1,05	0,99	
7	Prieš kaitinimą H_2 atmosferoj I kartą	1,792	1,17	0,85	Pastovėjus a. vakume 6 paras.
8	Po kaitinimo H_2 atmosferoj I kartą (226 C°)	1,276	1,40	0,60	
9	Praslinkus 11 val. H_2 atm., prieš II kaitinimą	1,238	1,03	0,58	
10	Po kaitinimo H_2 atmosferoj II kartą (225 C°)	1,286	1,04	0,61	
11	Išstovėjus aukšt. vakume 20 parų ..	1,914	1,49	0,90	
12	Po kaitinimo aukšt. vakume (221 C°) III kartą	2,252	1,18	1,06	
13	Išstovėjus H_2 atm. 8 paras	1,948	1,15	0,92	
14	Po kaitinimo H_2 atmosferoj III kartą (230 C°)	1,319	1,48	0,62	
15	Prieš kaitinimą H_2 atm. IV kartą ..	1,319	1,00	0,62	
16	Po kaitinimo H_2 atm. IV kartą	1,238	1,07	0,58	
17	Išstovėjus 45 paras 4 mm. spaudimo vakume	2,112	1,71	1,00	

Po antrojo kaitinimo vakume, žymiai nupuolus varžai (1,792 Ω), stačiai į vakumą buvo įleista chemiškai grynų vandenilio dujų iki atmosferos spaudimo. Br. 1 apatinė kreivė, pažymėta ratukais, vaizduoja koringos vielos Nr. 2 varžos kitimą,

kaitinant ją vandenilio dujose iki 230°C. Viršutinė kreivės dalis gauta šildant, apatinė — vėsinant. Aiškiai pastebime lūžimus prie 70°, 93°, 150° ir 190°C. Tatai neblogai sutampa su kreivės lūžimais, gautais pirmąjį kartą kaitinant koringą vielą aukštame vakume. Tik kaitinant vandenilio dujose, lūžimo linkmė yra visai priešinga. Kur kaitinant vakume varža staiga kyla į viršų, vandenilyje toj vietoj ji puola žemyn; priešingai, vandenilio kreivės varžos kilimą atitinka vakumo kreivės varžos puolimas. Tatai lyg rodytų, kad, kaitinant vakume, pastebėtose dviejose struktūros būklėse galėjo būti stiprus vandenilio atidavimas, o kaitinant vandenilio dujose, stipri absorbcija. Bet yra pagrindo manyti, kad stiprus varžos kitimas minėtose būklėse yra tik struktūros kitimo pasėka, nes pirmoji būklė gauta ir antrukart kaitinant vielą vakume, kai, po pirmojo kaitinimo vakume 2,5 valandos per 200° C, vandenilio dujų vieloje tikrai galėjo nebūti.

Kaitinant vielą antrą kartą vandenilio dujose, varža kilo ir puolė tiesiai proporcingai temperatūrai. Po kaitinimo vandenilio dujose (iki 230° C) viela atrodė mažai tepasikeitusi; ji buvo koringa, išpurusi ir turėjo žymiai didesnį diametrą, kaip darbo pradžioje. Iš kreivės (Br. 1) ir tabelės Nr. 1 matyti, kad po kaitinimo vandenilio dujose koringos vielos varža buvo žymiai mažesnė, kaip prieš kaitinimą. Turime svarbų faktą: kaitinant koringą vielą, turinčią minimalę varžą, iki 230°C vandenilio dujose, jos varža dar žymiai nupuola ir pasiekia tik 0,60 pradžios varžos. Taigi, paladžiui okluduojant vandenilį, čia varža žymiai sumažėja.

Labai svarbu, kad šis procesas gautas ir apverčiamoj formoj. Po dviejų kaitinimų, išsiurbus vandenilį ir palikus vielą stovėti aukštame vakume, varža pradėjo kilti. Per 20 parų varža nuo 1,286 Ω pakilo ligi 1,914 Ω, t. y. varža padidėjo apie 1,5 karto ir pasiekė bemaž pradžios varžą. Br. 2 kreivė, pažymėta kryžiukais, vaizduoja koringos vielos Nr. 2 varžos kitimą, palikus vandeniliu apkrautą vielą stovėti aukštame vakume. Vakume viela galėjo vandenilį tik atiduoti. Todėl duomenys ir kreivė rodo, kad šiuo atveju, atiduodant vandenilį, paladžio vielos varža mažėjo.



Br. 2. Įvairiose struktūros būklėse vandeniliu apkrautų vielų Nr. 2 (dvi apatinės kreivės) ir Nr. 1 (viršutinė kreivė) varžos kitimas, stovint joms aukštame vakume. Punktyru pažymėta vielų pradžios varža.

Vielos Nr. 2 varžai vakume mažai didėjant, ji pakartotinai buvo kaitinta aukšt. vakume, o vėliau vandenilio dujose. Br. 1 vakumo kreivė, pažymėta ratukais, ir vandenilio kreivė, pažymėta kryžiukais, vaizduoja kaitinimo duomenis. Kaitinant vakume šiuo atveju gauta lūžimai tik prie 60° ir 93°C, o kaitinant vandenilio dujose, gautoji kreivė visai yra panaši į gretimą kreivę. Vėsinimo gale gautas staigus vakumo kreivės puolimas rodo, kaip puola varža, palikus vakume kaitintą vielą stovėti vakume kambario temperatūroje.

Po kaitinimo vandenilio dujose, palikus vielą stovėti 4 m m. vakume, ir šiuo atveju varža didėjo. Br. 2 apatinė kreivė, pažymėta ratukais, vaizduoja šį varžos kilimą vakume. Ji yra tiesesnė už gretimą kreivę, nes viela, sugedus gyvsidabriniam siurbliui, stovėjo tik 4mm. vakume. Bet iš kreivės formos ir čia neabejotinai aišku, kad, atiduodant vandenilį, vielos varža didėja.

I. O. Linde ir G. Borelius[1]), tirdami paladžio - vandenilio junginio gardelį röntgenografiškai, konstatuoja dvi junginio fazes. Pirmąją fazę jie vadina vandeniliu neturtingesne, o antrąją vandeniliu turtingesne. Kaitindami paladžio vielą vandenilio dujose atmosferos spaudime, iš varžos keitimosi

[1]) I. O. Linde u. G. Borelius, Ann. d. Phys. 84. 747. 1927.

nustatė, kad pirmoji fazė baigia susidaryti 93° C temp., o antroji pradeda formuotis prie 139° — 151° C. Kaitinimo ir vėsinimo kreivės, pagal juos, turėtų sudaryti histerezio kilpą.

Palyginę duomenis, pastebėsime, kad, kaitinant koringą paladžio vielą vandenilio dujose, fazių susidarymas visai gerai atitinka Linde ir Borelius'o nustatytas temperatūras, tik čia negalima kalbėti apie histerezio kilpos susidarymą, nes, baigus kaitinti, vielos varža lieka žymiai mažesnė, kaip proceso pradžioje. Įdomu, kad, kaitinant koringą vielą vakume, prie panašių temperatūrų ir be vandenilio absorbcijos buvo gauti žymūs varžos įlinkimai. Galima manyti, kad koringoje vieloje buvo užsilikę vandenilio ir staigus varžos kilimas, kaitinant vakume, charakterizuoja stiprų dujų atidavimą. Bet toks aiškinimas yra mažai patikimas, nes, keliant temperatūrą ir susidarant antrajai sturktūros būklei, vielos varža vakume pradeda žymiai pulti. Tokį varžos puolimą sunku yra aiškinti dujų atidavimu. Patikimesnė atrodo mintis, kad paladžio-vandenilio fazės yra tik struktūros kitimo būklės, o vandenilis jų susidarymui turi tik pagelbinės reikšmės, būtent, jis išjudina metalo struktūrą. Taip aiškinant fazes, būtų visai suprantama kodėl ir antrukart kaitindami koringą vielą vakume, gauname vėl varžos įlenkimus. Šiam klausimui išaiškinti tyrimai bus dar žymiai praplėsti.

Viela Nr. 2 buvo tirta, esant jai minimalėje varžos būklėje. Labai svarbu buvo patyrinėti, kaip keisis aktyvintos vielos varža vandenilio dujose, būnant jai maksimalėje varžos būklėje. Koringa paladžio viela įgyja maksimalę varžą, kaitinama aukštame vakume iki raudonos kaitros. Tokia viela pasidaro kompaktiška, turi bemaž normalų pradžios diametrą ir yra visai neapkrauta bet kokiomis dujomis. Paprastai, okluduojant vandenilį, paladžio varža didėja. Galima buvo jau iš kalno laukti, kad maksimalėj varžos būklėj okluduotas vandenilis vargu galės vielos varžą dar padidinti.

Vandeniliu elektrolitiškai apkrautai vielai Nr. 1 iškorėjus vakume, ji buvo 40 min. kaitinta 0,55 ampero elektros srove iki raudonos kaitros. Koringa viela po kaitinimo pasidarė kompaktiška, diametras sumažėjo, o varža padidėjo 1,96 karto. Po kaitinimo tiesiai į aukštą vakumą buvo įleistos vandenilio dujos iki atmosferos spaudimo. Vandenilio dujose vielos var-

ža per dvi paras kiek nupuolė, o kaitinama 30 min. iki raudonos kaitros ji nuo 3,142 Ω dar nukrito iki 2,842 Ω. Gausūs tyrimai rodo, kad kaitinamas paladis okluduoja bemaž tiek pat vandenilio, kaip elektrolitiškai apkraujamas. Todėl šiuo atveju turime kitą svarbų faktą: aktyvintos vielos struktūrai esant maksimalėje varžos būklėje, okluduotas vandenilis paladžio varžą sumažina.

Po pirmojo kaitinimo vandenilio dujose viela buvo 7 paras palikta stovėti vandenilio atmosferoj. Varža vandenilio atmosferoj, pamažu puolė. Antrukart pakaitinus raudonai 30 min. vandenilio atmosferoj, vielos varža 0,05 Ω pakilo. Šio pakilimo galima buvo laukti, nes viela jau nebebuvo maksimalėje varžos būklėje. Bet ir pakilusi varža buvo dar kiek žemesnė už varžą, gautąją po pirmojo kaitinimo vandenilio dujose. Tabelėje Nr. 2 darbo eigos tvarka tiksliau surašyta vielos Nr. 1. varžos, gretimų varžų santykiai, bei santykiai gautos varžos su pradžios varža.

TABELĖ Nr. 2.

Eilės Nr.	Tyrimų pavadinimas	Varža omais	Gret varžų santyk.	$\frac{R_n}{R_o}$	Pastabos
	Paladžio viela Nr. 1, ilgis 14,6 cm.				
1	Pradžios varža R_0	2,098	—	1,00	
2	Apkrovus elektrolitiškai vandeniliu	3,841	1,83	1,83	
3	Išstovėjus 24 paras aukšt. vakume ..	1,956	1,96	0,93	
4	Po I įkaitinimo aukšt. vakume, 40 min. (raudonai)	3,201	1,64	1,53	elektros srovė 0,55 amp.
5	Po dviejų parų stovėjimo H_2 atmosferoj	3,142	1,02	1,50	
6	Po I kaitinimo H_2 atm. 30 min. (raudonai)	2,842	1,11	1,36	el. srovė 2,5
7	Išstovėjus 7 paras H_2 atmosferoj ..	2,761	1,03	1,32	ampero.
8	Po II kaitinimo H_2 atm., 30 min. (raudonai)	2,818	1,02	1,34	el. srovė 2,5
9	Išstovėjus vakume 15 parų	1,991	1,47	0,95	ampero
10	Po II kaitinimo aukšt. vakume 31 min. (raudonai)	3,394	1,70	1,62	el. srovė 0,56 ampero.
11	Po 6 parų stovėjimo H_2 atmosferoj ..	3,176	1,07	1,51	kaitinant H_2 atm. viela nutrūko.

Ištraukus vandenilį ir palikus vielą Nr. 1 stovėti aukštame vakume, varža pradėjo staigiau pulti ir per 15 parų nupuolė žemiau už pradžios varžą. Br. 2 viršutinė kreivė vaizduoja vandeniliu apkrautos vielos Nr. 1 varžos kitimą aukštame vakume. Palyginę šią kreivę su dviem apatinėm kreivėm, gautom irgi nukraujant vandenilį vakume, pastebime, kad, esant paladžio vielai skirtingose struktūros būklėse, atiduodant vandenilį, vienu atveju varža mažėja, kitu didėja.

Šie tyrimai aiškiai rodo didelę struktūros įtaką paladžio varžai. Atsižvelgiant į struktūros būklę, galima net iš kalno pasakyti, kokios įtakos paladžio varžai darys okluduotas vandenilis. Tatai rodo kelią, kuria kryptim galima suderinti visai priešingas įvairių autorių išvadas apie paladžio varžos kitimą nuo okluduotų dujų[2]).

Išvados.

1. Kaitinant iki 600° C chemiškai gryną neaktyvintą paladžio vielą aukštame vakume, jos varža kyla tiesiai proporcingai temperatūrai.

2. Kaitinant koringą aktyvintą paladžio vielą iki 230° C aukštame vakume ar vandenilio dujose, varža ne visame temperatūros kitimo intervale kyla proporcingai temperatūrai. Pirmą kartą kaitinant aukštame vakume, temperatūros - varžos kreivė užlinko prie 60°, 93°, 140°, 170° ir 195° C. Kaitinant vandenilio dujose, užlenkimai gauti prie 70°, 93°, 150° ir 170° C, bet užlenkimų vietose varža čia kito priešingai vakume kaitinant gautiems užlenkimams. Pakartotas kaitinimas aukštame vakume davė aiškius įlenkimus tik prie 60° ir 93° C. Galima manyti, kad tarp 60°—93° ir 140°—170° formuojasi dvi skirtingos paladžio struktūros būklės, kurios gerai atitinka Linde ir Borelius'o pastebėtas dvi paladžio - vandenilio junginio fazes.

3. Koringos vielos varža po kaitinimo vakume (iki 230°) lieka kiek pakilusi, o po tokio pat kaitinimo vandenilio dujose apie 1,5 karto sumažėja. Vandeniliu apkrautą

---

[2]) Palygink šiame leidinyje esančio A. Puodžiukyno straipsnio įžangą.

koringą vielą palikus stovėti aukštame vakume, atiduodant vandenilį, varža kyla. Tokį varžos kilimą atvaizduoja dvi apatinės br. Nr. 2 kreivės.

4. Koringa viela, pakaitinta vakume iki raudonos kaitros, darosi kompaktiška, diametras sumažėja, varža apie 2 kartus padidėja. Maksimalėj varžos būklėj esančią paladžio vielą kaitinant vandenilio dujose, varža sumažėja, o nukraujant vandenilį vakume be kaitinimo, varža dar puola.

5. Iš šių tyrimų neabejotinai aišku, kad paladžio varža daug priklauso nuo jo struktūros būklės. Imant vielą įvairiose struktūros būklėse, galima gauti, net vandenilio okluzijos atveju, visai priešingų rezultatų. Todėl įvairių autorių priešingos išvados dėl okluduotų dujų įtakos paladžio varžai galima aiškinti paladžio struktūros kitimu dujų okluzijos metu.

Kaunas, V. D. U. Fizikos Laboratorija.
1935 m. spalio mėnuo.

Der Einfluss der Struktur, der Temperatur und des okkludierten Wasserstoffs auf den elektrischen Widerstand des Palladiums.

(Vorläufige Mitteilung)

Zusammenfassung.

Diese Mitteilung knüpft sich eng an die vorangehende Arbeit von A. Puodžiukynas an und gibt nur einen Teil der geplanten Versuche wieder.

Der elektrische Widerstand des Palladiumdrahtes hängt sehr stark von dem Strukturzustande ab. Deswegen wurden für diese Versuche die unaktivierten und aktivierten Drähte verwendet. Die Palladiumdrähte wurden in folgender Weise akviert. Erst wurden die von der Firma hergestellten Drähte elektrolytisch mit Wasserstoff beladen und nachher durch blosses Stehen im Hochvakuum entgast. Dadurch wurden die Drähte porös, und der elektrische Widerstand fiel weit unter ihren Anfangswert. Die unaktivierten und aktivierten Palladiumdrähte wurden im Hochvakuum und in Wasserstoffatmosphäre geglüht. Dabei wurde die Temperatur und der elektrische Widerstand gemessen.

1. Der elektrische Widerstand des von der Firma hergestellten chemisch reinen unaktivierten Drahtes stieg beim Glühen im Hochvakuum bis 600° C proportional der Temperatur.

2. Der elektrische Widerstand des aktivierten porösen Drahtes stieg beim Glühen im Hochvakuum und in der Wasserstoffatmosphäre bis 230°, nicht in dem ganzen Temperaturintervall proportional der Temperatur. Die Widerstands-Temperatur-Kurven der Fig. 1 stellen die Glühergebnisse dar. Die zwei oberen Kurven stellen das Glühen des porösen Drahtes im Hochvakuum, die zwei unteren dagegen das Glühen in der Wasserstoffatmosphäre dar. Die Ordinate der obersten durch die runden Punkte dargestellten Kurve ist auf der rechten Seite aufgetragen.

Das erste Glühen des porösen Drahtes im Hochvakuum gab die Widerstandsknickpunkte ungefähr bei 60°, 93°, 140°, 170° und 195° C, das wiederholte Glühen dagegen nur 60° und 93° C. Beim Glühen in Wasserstoffatmosphäre wurden die Knickpunkte nur bei 70°, 93°, 140° und 170° C erhalten. Die Widerstandsänderung war hier in den Knickpunkten jedoch entgegengesetzt denen, welche beim Glühen im Hochvakuum erhalten wurden. Dieses steht mit den Ergebnissen von I. O. Linde und G. Borelius, welche röntgenographisch und durch Widerstandsmessungen zwei Palladium - Wasserstoff Phasen festgestellt hben, in gutem Einklange. Da aber diese Phasen auch beim Glühen des aktivierten Palladiumdrahtes im Hochvakuum erhalten wurden, lag der Schluss nahe, dass die zwei Palladium - Wassenstoff Phasen sich nur in Bezug auf Struktur unterscheiden.

Der Widerstand des aktivierten Drahtes sank beim Abkühen immer proportional der Temperatur, was auch sehr gut durch die Geraden der Kurven der Fig. 1 abgebildet ist.

3. Durch das Glühen des porösen Drahtes im Hochvakuum bis 230° C, wird der Widerstand erhöht, durch das Glühen in der Wasserstoffatmosphäre (230° C) wird er dagegen bis auf 1,5-fache (0,6 des Anfangswertes) erniedrigt. Lässt man den so mit Wasserstoff beladenen porösen Draht im Hochvakuum stehen, so steigt der Widerstand bei der Wasserstoffabgabe stark an. Dieses ist durch die zwei unteren Kurven der Fig. 2 dargestellt. Auf der Abszisse ist die Zeit in Tagen, auf der Ordinate der Widerstand in Ohm aufgetragen. Die unterste Kurve wurde bei einem Drucke von 4 mm. erhalten.

4. Glüht man den porösen Draht bis auf Rotglut im Hochvakuum, so wird er wieder kompakt, und der Widerstand steigt fast auf das doppelte. Glüht man so vorbereiteten Palladiumdraht in der Wasserstoffatmosphäre bis zur Rotglut, so nimmt der Widerstand ab. Lässt man solchen mit Wasserstoff beladenen Palladiumdraht danach im Hochvakuum stehen, so nimmt der elektrische Widerstand ab. Die oberste Kurve der Fig. 2 stellt diese Widerstandsabnahme dar.

5. Diese Versuche zeigen, dass man unter Berücksichtigung des Strukturzustandes bei der Wasserstoffokklusion des Palladiums ganz entgegengesetzte Widerstndsänderungen erhalten kann. Dadurch können auch die Meinungsverschiedenheiten der einzelnen Autoren über den Einfluss der okkludierten Gase auf den elektrischen Widerstand von Palladium gedeutet werden.

Kaunas, Physik. Laboratorium der V. d. G. Universität.
Oktober 1935.

J. Matulis

Weigerto efektas ir fotocheminiai procesai sidabro halogenidų želatinoje.

Ueber den Weigert - Effekt und einige photochemische Processe in den Silbersalz - Gelatine - Schichten.

Weigert'o efektas ir fotocheminiai procesai sidabro halogenidų želatinoje.

Įvadas.

Sidabro halogenidų kitėjimai šviesoje yra fotografijos pagrindas. Todėl jie buvo ir yra nuolatinių tyrinėjimų objektu. Tačiau nežiūrint darbų gausumo, fotografinių procesų reiškiniai toli gražu ne visi ištirti. Nekalbant apie įvairius specifinius efektus (Becquerel'io, Herschel'io, Clayden'o ir kt.), pats slaptojo vaizdo susidarymas tebėra gyva diskusijų tema. Scheppard'as suskaičiuoja ne mažiau kaip septynias slapto fotografinio vaizdo teorijas[1]): keturias fizines ir tris chemines. Toks nuomonių įvairumas gali būti aiškinamas dideliu procesų painumu ir tinkamų tyrimo metodų stoka. Iki šiol šiems reiškiniams tirti buvo naudojamasi daugiausia cheminio analizo ir šviesos absorbcijos matavimo metodais. Tačiau šių metodų tikslumas yra nepakankamas mažiems sistemos pakitėjimams sekti. Pastaraisiais metais šiam tikslui pradėtas taikyti fotodichroizmo arba Weigert'o efektas[2]). Tačiau pats fotodichroizmo reiškinys dar nėra pakankamai ištirtas, kad juo galima būtų aiškinti nežinomus procesų niuansus.

Fotodichroizmo atsiradimo priežastys nėra išaiškintos ir atskirų tyrinėtojų nuomonės iš pagrindų skiriasi. F. Weigert'as nuo pirmosios efekto paskelbimo dienos[3]) fotoanizotropijos atsiradimą aiškina mechanine micelių deformacija. Zocher'is ir Coper'is[4]) fotodichroizmo priežastį mato fotochemiš-

---

[4]) Zocher und Coper, Zeitschr. f. physikal. Ch. *132*, 303 (1928).

[1]) S. E. Scheppard: „Photography as a scientific implement, a Collective Work", Glasgow 1924.

[2]) F. Weigert, Zeitschr. f. phys. Ch. (B) *3*, 389 (1929); Photogr. Korr. *05*, 65 (1929).

[3]) F. Weigert, Verhand. d. deutschen physik. Gesel. XXI Jahrgang Nr. 13/14, 479 (1919); F. Weigert, Zeitschr. f. Physik *3*, 437 (1920).

koje sidabro dalelių oksidacijoje ir nepripažįsta žymesnės reikšmės rišamajam sluoksniui. Tuo tarpu fotodichroizmo tyrinėjimais organinių dažų kolodijaus ir želatinos sluoksniuose[5]) nustatyta lemiamas rišamojo sluoksnio vaidmuo ir glaudi fotoanizotropijos sąsaja su fotochemišku dažų jautrumu. Pačiu paskutiniu laiku Cameron'as ir Taylor'as[6]) fotoanizotropijos susidarymą bando aiškinti sidabro rezonatorių teorija remdamiesi Lorentz'o dispresijos lygties koncepcija. Ir pagaliau Savostjanova[7]) ir Čerdincev'as[8]) fotodichroizmo priežastį mato tik koloidinių sidabro dalelių deformacijoje poliarizintos šviesos poveiky.

Turint galvoje aukščiau minėtus pažiūrų nesutapimus, šiame darbe buvo užsibrėžta ištirti sistematiškai, visame matomame spektre pirminį fotodichroizmą ir jo susidarymo sąlygas grynuose sidabro halogenidų ir sidabro nitrato želatinos sluoksniuose; nustatyti fotodichroizmo ir matomojo bei dichroitinio spalvų prisitaikymo sąsają su kai kuriais minėtų sluoksnių fotocheminiais bei fiziko - cheminiais reiškiniais ir su išsiskyrusiu metaliniu sidabru violetinės ir raudonos šviesos poveiky.

I. Fotocheminiai tyrimai.

Fotocheminiais sidabro halogenidų ir sidabro nitrato sluoksnių tyrimais buvo siekiama išaiškinti du pagrindiniu klausimu: fotochemiškai išsiskyrusio sidabro kilmę ir violetinėje bei ultravioletinėje šviesoje išsiskyrusio sidabro kitimą, veikiant sluoksnius raudona šviesa. Buvo manoma, kad šie abu klausimai artimiausiai yra susiję su fotodichroizmu ir spalvų prisitaikymu, nes einant Weigert'o[9]) ir Elvergård'o[10]) tyrimais didžiausių fotodich-

---

[5]) J. Matulis, V. D. U. Mat.-Gamtos F. Darbai VIII, 191 (1934).

[6]) A. E. Cameron and A. M. Taylor, Jour. Optical Soc. of America, *24*, 316 (1934).

[7]) M-lle M. Savostjanowa (Inst. opt. Leningrad), IX[e] Congrès Intern. Phot. scient. et appl., Paris 1935.

[8]) S. Tcherdyncev (Inst. Opt. Leningrad), IX[e] Congrès Intern. Phot. scient. et appl., Paris 1935.

[9]) F. Weigert, Zeitschr. f. physikal. Ch. (B) *3*, 377 (1929)).

[10]) E. Elvegård, Dissertation, Leipzig 1929.

roizmo efektų gaunama baltoje arba violetinėje šviesoje pajuodavusiuose sluoksniuose, veikiant juos raudona poliarizinta šviesa. Antra, fotodichroitinis jautrumas yra daug didesnis tų sluoksnių, kuriuose yra sidabro nitrato perteklius*). Bet greta to, senai yra žinoma, kad sidabro nitrato priemaišos žymiai padidina sidabro halogenidų fotocheminį jautrumą. Koks sidabro nitrato katalitinis vaidmuo, galutinai nėra išaiškinta. Vieni yra H. W. Vogel'io ir Abney pažiūros[11]) ir sidabro nitratą laiko fotochemiškai atskilusio halogeno akceptorium, tuo tarpu Fajans'as[12]), pasirėmęs Frankenburger'io[13]) ir Steiner'io[14]) darbais išvedžioja, kad sidabro nitratas, tiksliau sidabro ionas, vaidinąs tik deformatoriaus vaidmenį. Adsorbuoti sidabro ionai ant sidabro halogenido paviršiaus, deformuoją halogeno ionus ir padidiną fotocheminį sidabro halogenidų jautrumą. Nustačius fotochemiškai išsiskyrusio sidabro kilmę, turėtų paaiškėti ir šis klausimas.

Darbo metodas.

Fotocheminiams sidabro druskų kitimams sekti buvo nustatomas išsiskyrusio metalinio sidabro kiekis. Tam tikslui buvo gaminamos sidabro chlorido, arba sidabro bromido emulsijos želatinoje ir liejami ploni sluoksniai ant stiklo plokštelių. Emulsijos sluoksnio storumas ir sidabro druskų koncentracija imta įvairi, tačiau stengtasi labai nenutolti nuo kopijuojamų emulsijų koncentracijos ribų. Emulsijos buvo gaminamos labai smulkios, t. y. mažų sidabro halogenidų dalelių, ir išdžiūvę sluoksniai atrodė visiškai skaidrūs. Labai svarbu yra sluoksnio skaidrumas matuojant pajuodavusios plokštelės šviesos absorbciją ir fotodichroizmą. Emulsijos skaidrumas, arba dalelių smulkumas pareina nuo sidabro ir halogeno druskų koncentracijos, jų sumaišymo, želatinos temperatūros, emulsijos senė-

---

*) Žiūr. šio darbo II skyrių, Fotodichroitiniai tyrimai.

11) J. M. Eder, Handbuch der Photogr., Bd. I, T. 2, Halle, 1906.

12) K. Fajans u. W. Steiner, Zeitschr. f. physikal. Ch. *125*,307 (1927).

13) W. Frankenburger, Zeitschr. f. physikal. Ch. *105*, 273 (1923).

14) W. Steiner, Zeitschr. f. physikal. Ch. *125*, 275 (1927).

jimo ir sluoksnio džiūvimo greitumo. Šios sąlygos visuose bandymuose buvo išlaikomos tos pačios. Kiekvienai vienodų bandymų serijai želatina vartota tos pačios rūšies. Ji buvo brinkinama apie 24 val., po to praskiedžiama iki atitinkamos koncentracijos ir šildoma ant vandens tynės. Želatinai išskaidrėjus, karštas tirpalas buvo filtruojamas per vatos filtrą, aušinamas iki 40° ir liejamos sidabro druskų emulsijos. Emulsijos buvo gaminamos kiekvienai plokštelei atskirai. Tam tikslui atitinkamas želatinos kiekis buvo padalinamas lygiai į dvi dali; į vieną dalį buvo dedamas tiksliai atmatuotas $\frac{N}{I}$ $AgNO_3$, į kitą dalį — $\frac{N}{I}$ kalio chloridas arba kalio bromidas. Abu tirpalai buvo staiga sumaišomi 40° temperatūroj ir gautoji emulsija raudonoje arba geltonoje šviesoje išliejama ir vienodai padalinama ant gerai niveliuotos 9×12 cm.^{2} didumo plokštelės. Sluoksniams sustingus plokštelės buvo staiga džiovinamos po ventiliatorium. Želatinos ir sidabro bei halogeno druskų koncentracija nurodoma žemiau, kiekvienam bandymui atskirai.

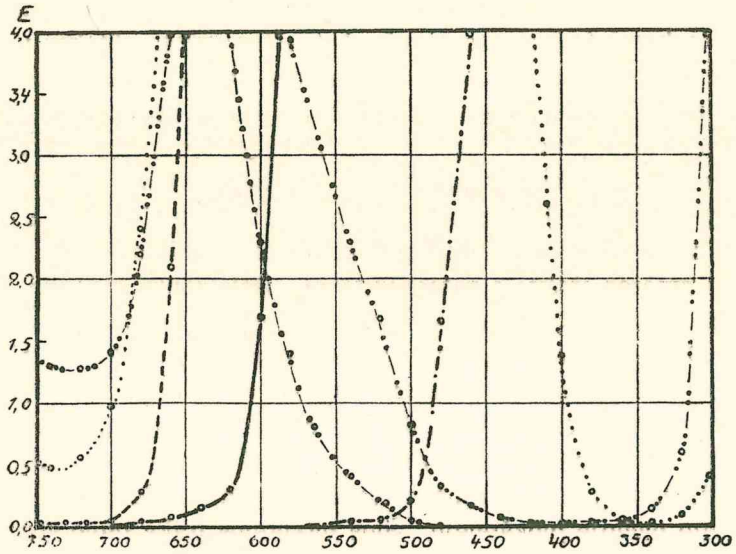
Šviesos šaltiniais nadotasi įvairiais. Fotodichroizmui sužadinti vartotas 5 Amp. anglies volto lankas. Raudona ne poliarizinta šviesa buvo išskiriama iš stipresnio, 10 Amp. anglies volto lanko. Mėlynai, violetinei ir ultravioletinei šviesai gauti vartota kvarco — gyvsidabrio lempa, kuri buvo deginama 3,5 Amp. srove. Įvairių spalvų šviesa buvo išskiriama spalvotais tirpalais ir stikliniais „Schott'o" firmos filtrais. Filtrų šviesos absorbcija patiekiama greta, br. 1.

Mažiems sidabro kiekiams nustatyti buvo pasirinktas diferencinis mikro potenciometrinis metodas. Šį metodą sidabrui fotografiniuose sluoksniuose nustatyti, pirmasis pritaikė Lűhr'as[15]) ir ištyrė maksimalines metodo jautrumo sąlygas. Aparatas buvo pasigamintas panašus Lűhr'o nurodytajam, tik su žymiai patobulintais stiklinių plokštelių maišytuvais, kurie darbo metu sukėsi visiškai vienodo greitumo. Sukantis maišytuvams nevienodai, arba kintant jų greitumui, gaunama gana žymūs galvanometro svyravimai, kurie kliudo sugauti maksi-

---

[15]) F. Lühr, Dissertation, Leipzig 1929; Zeitschr. f. wissenschaftl. Photographie *27*, 283 (1930).

malinį atsilenkimą pačiame ekvivalentiškumo taške. Galvanometras buvo vartojamas firmos „Hartmann & Braun" 10^{-11} Amp. jautrumo. Galvanometro vielos buvo prilydytos prie abiejų sidabro elektrodų ir gavosi nuolatinis, visiškai pastovus kontaktas. Elektrodais buvo sulenktos į žiedus dvi sidarbo vielos 1,5 mm.ϕ, elektrolytiškai padengtos smulkiu sidab-



Br. 1.

..... ultravioletinės šviesos filtras, .. — .. — mėlynas, . —— . —— geltonas, – – – – tamsiai raudonas, ———— šviesiai raudonas, ir . — . — . — . — . 2 cm. storumo 10% vario sulfato tirpalas.

ru prie labai mažo srovės tankumo. Darbo metu elektrodai kart kartėmis buvo nuplaunami 10% kalio cianido tirpalu. Mikro biuretės vartotos 10 cm.³ tūrio, padalintos iki 0,02 cm.³. Išsiskyręs sidabras buvo paverčiamas sidabro nitratu ir titruojamas $\frac{N}{1000}$ arba $\frac{N}{10000}$ kalio jodidu. Kadangi kalio jodido tūrį apytikriai galima buvo atskaityti iki 0,01 cm.³, tai metodo jautrumas yra $\pm 10^{-9}$ gr. ekvivalentų, arba apie $\pm 10^{-7}$ gr. sidabro. Žinoma, titruojant $\frac{N}{1000}$ kalio jodidu metodo jautrumas yra 10 kartų mažesnis. Analizų duomenys, kaip matysime

vėliau, yra patiekiami gramekvivalentais, arba μ g. (10^{-6} gr.) sidabro ant 9 × 12 cm.^{2} sluoksnio ploto. Kadangi kiekvienam analizui sidabras buvo surenkamas tik nuo pusės plokštelės ir, ištirpinus jį, tirpalas praskiedžiamas iki 25 cm.^{3}, o titravimui tirpalo imta 20 cm.^{3}, tai duomenų paklaida yra apie 2,2 karto didesnė už aukščiau nurodytąjį metodo jautrumą.

Pirminio sidabro kiekis, t. y. metalinis sidabras, išsiskyręs ne fotocheminio proceso eigoje, bet atsigaivinęs sluoksnių gaminimo metu, ne visuose bandymuose buvo nustatinėjamas. Pirminis sidabras nebuvo nustatomas tuose bandymuose, kuriais buvo sekamas fotochemiškai išsiskyrusio sidabro kitimas apšviečiant papildomai sluoksnius raudona šviesa, nes šiuose bandymuose rūpėjo nustatyti daugiau reliatyvų sidabro pasikeitimą, negu absoliutų fotochemiškai išsiskyrusį jo kiekį. Raudonos šviesos įtakai į fotochemiškai išsiskyrusį sidabrą tirti pradžioje visa 9 × 12 cm.^{2} plokštelė vienodai buvo apšviečiama apibrėžtą laiką mėlyna arba ultravioletine šviesa. Po to, plokštelė buvo supjaustoma į keturias lygias dalis ir du tos plokštelės ketvirtadaliai buvo apšviečiami toliau tamsiai raudona šviesa. Žymiai didesnės klaidos, už aukščiau nurodytąjį metodo tikslumą, susidaro dėl nevisiškai vienodo sluoksnio storumo toje pačioje plokštelėje. Šios paklaidos įtaka buvo stengiamasi sumažinti padalinant plokštelę į dvi lygias dalis diagonaliniais ketvirtadaliais. Atlikus apšvietimą, visi tos pačios plokštelės ketvirtadaliai, kaip paveikti, taip ir nepaveikti raudona šviesa buvo toje pačioje lėkštėje plaunami 1 val. destiliuotu vandeniu, fiksuojami 30 min. neitraliame 20% natrio tiosulfate ir po to vėl apie 2 val. plaunami destiliuotu vandeniu. Vanduo pirmojo plovimo metu buvo pakeičiamas 4 kartus, o antrojo plovimo metu 8 kartus, (maždaug kas 15 min.). Galutinai išplovus, išbrinkusi želatina su pasilikusiu metaliniu sidabru buvo surenkama nuo kiekvienų dviejų diagonalinių ketvirtadalių atskirai, t. y. į vieną stiklinėlę buvo surenkama nuo abiejų diagonalinių ketvirtadalių apšviestų tik ultravioletine šviesa, o į kitą nuo abiejų ketvirtadalių apšviestų ultravioletine + raudona šviesa. Kiekviena tokia želatinos porcija buvo apipilama 0,8 cm.^{3} azoto rūgšties ($d = 1{,}2$) ir lengvai virinama 5 min. Po to, tirpalas buvo neitralinamas koncentruoto amoniako perteklium (1 cm.^{3}), parūgštinamas ledine acto rūgštimi (0,5 cm.^{3})

ir praskiedžiamas iki 25 cm.³. Taip paruošto tirpalo buvo imama 20 cm.³, po 10 cm.³ į kiekvieną titravimo tiglių, ir titruojama $\frac{N}{10000}$ kalio jodidu. Prieš kiekvieną titravimų seriją buvo atliekamas kontrolinis bandymas su tiksliai atmatuotu sidabro nitrato kiekiu.

Fotochemiškai išsiskyrusio sidabro kilmė.

Grynas sidabro nitratas, arba visai grynas jo tirpalas vandeny, einant senesniais Hunt'o, Weiler'io, Vogel'io ir kitų tyrimais[16]) laikomas yra matomai šviesai fotochemiškai visai atspariu, tačiau tvirtinama, kad jis lengvai skyla pridėjus prie jo organinių ir kai kurių neorganinių priemaišų (kreidos). Einant Link'o, Fischer'io ir kt. tyrimų[16]) duomenimis, sidabro nitratas, įkorporuotas į baltymus, želatiną, klijų ir t. t. esąs fotochemiškai gana jautrus. Prieš keletą metų Horiba ir Kondo[17]) pastebėjo, kad fotocheminis sidabro nitrato jautrumas želatinoje pareina nuo užsilikusių chloro ionų. Išplovę gerai želatina destiliuotu vandeniu ir paliuosavę ją nuo chloro ionų, jie nepastebėjo nė mažiausio sidabro nitrato fotocheminio jautrumo. Vadinasi, sidabro halogenidų ir sidabro nitrato želatinos sluoksniuose fotochemiškai jautri matomai šviesai komponenta yra tik sidabro halogenidas ir iš jo turėtų išsiskirti visas metalinis sidabras. Tačiau Shoeller'is[18]), nustatinėdamas kopijuojamose emulsijose išplaunamų sidabro druskų ir fotochemiškai išsiskyrusio sidabro kiekius priėjo išvados, kad sidabras esąs išsiskyręs ne iš sidabro chlorido, bet iš kitų tirpstančių sidabro druskų, kurių tirtuose jo sluoksniuose buvo žymus perteklius. Ši Schoeller'io išvada tebuvo paremta tik keletu mažai įtikinančių bandymų, o antra jo tirtose emulsijose buvo gana dideli kai kurių organinių rūgščių kiekiai (citrininės ir vynuogių rūgšties), kurie galėjo atgaivinti sidabro druskas. Todėl

---

[16]) J. M. Eder, Handbuch d. Photogr. I, T. 2, Halle 1906; J. Plotnikow, Allgemeine Photochemie, Berlin und Leipzig 1920.

[17]) S. Horiba and T. Kondo, „The Sexagint", Imperial University Kyoto 1927, p. 271.

[18]) W. Schoeller, Dissertation, Leipzig 1921; F. Weigert, Berl. Akademie Ber. p. 642, 1921.

buvo svarbu Schoeller'io išvadas patikrinti tiksliau apibrėžtose sąlygose, įvedant mažiau pašalinių komponentų.

Bandymui buvo imta gerai išplauta želatina ir grynas sidabro nitratas ir liejami aukščiau aprašytuoju būdu sluoksniai. Į kiekvieną 9 × 12 cm.^{2} sluoksnį buvo dedama tiksliai atmatuoti chloro arba bromo ionų kiekiai. Želatina vartota ekstra kietos rūšies, firmos „Stöss", emulsijos Nr. 7702. Nuo chloro ionų želatinai atpalaiduoti ji buvo plaunama 4 dienas iš lėto tekančiame destiliuotame vandeny. Bandomieji sluoksniai buvo apšviečiami balta dienos šviesa ant lango, pietų pusėje. Analizų duomenys patiekiami žemiau dedamose lentelėse. Lentelė I vaizduoja bandymų seriją, kurioje sluoksniai buvo apšviečiami 5 dienas, o lentelė II — 10 dienų balta dienos šviesa antroje pusėjo kovo mėneso. Visi lentelių duomenys apskaityti gramekvivalentais ant 9×12 cm.^{2} plokštelės didumo. Pirmame vertikaliame stulpelyje pažymėtas eilinis plokštelės Nr., antrame sidabro nitrato ir trečiame kalio chlorido, arba kalio bromido pridėti gramekvivalentų kiekiai. Ant kiekvienos plokštelės želatinos pilta po 10 cm.^{3}, 9,6% koncentracijos. Ketvirtame stulpely patiekiama pirminio sidabro kiekis, t. y. sidabro išsiskyrusio ne fotocheminio proceso eigoje, bet atsigaivinusio emulsijų gaminimo metu. Penktame stulpely yra išplaunamo vandeniu sidabro nitrato kiekis po plokštelės apšvietimo ir šeštame, išsiskyręs metalinis sidabras sluoksnių apšvietimo metu. Pagaliau septintame stulpely patiekiami santykiai tarp fotoche-

Lentelė I.

Eilės Nr.	Pridėta gr. ekviv. $AgNO_3$	Pridėta gr. ekviv. KCl	Pirminis Ag	Išplaun. $AgNO_3$	Fotoch. Ag	Ag / AgCl
1.	10^{-3}	0.00	10^{-7}?	$9{,}38.10^{-4}$	$3{,}9.10^{-6}$	
2.	„	2.10^{-6}	4.10^{-7}	$9{,}02.10^{-4}$	$1{,}14.10^{-5}$	5,7
3.	„	10^{-5}	$1{,}52.10^{-6}$	$9{,}56.10^{-4}$	$4{,}25.10^{-5}$	4,25
4.	„	3.10^{-5}	$1{,}12.10^{-6}$	$8{,}67.10^{-4}$	$5{,}85.10^{-5}$	1,95
5.	„	10^{-4}	$1{,}40.10^{-6}$	$7{,}06.10^{-4}$	$2{,}01.10^{-4}$	2,01
6.	„	5.10^{-4}	$1{,}60.10^{-6}$	$3{,}22.10^{-4}$	$1{,}57.10^{-4}$	0,31
		KBr				
1.	10^{-3}	10^{-5}	$1{,}80.10^{-6}$	$7{,}95.10^{-4}$	$2{,}03.10^{-5}$	2,03
2.	„	3.10^{-5}	$2{,}08.10^{-6}$	$9{,}10.10^{-4}$	$4{,}73.10^{-5}$	1,58
3.	„	10^{-4}	$2{,}08.10^{-6}$	$8{,}06.10^{-4}$	$6{,}10.10^{-5}$	0,61

miškai išsiskyrusio sidabro ir buvusio sluoksnyje sidabro chlorido, arba sidabro bromido kiekio.

Lentelė II.

Eilės Nr.	Pridėta gr. ekvival.		Pirminis Ag	Išplaun. $AgNO_3$	Fotoch. Ag	Ag/ AgCl
	$AgNO_3$	KCl				
1.	10^{-3}	0,00	$1,12.10^{-6}$	$8,42.10^{-4}$	$3,42.10^{-5}$	
2.	„	2.10^{-6}	$3,32.10^{-6}$	$8,04.10^{-4}$	$7,22.10^{-5}$	36,1
3.	„	10^{-5}	$3,90.10^{-6}$	$8,46.10^{-4}$	$9,74.10^{-5}$	9,74
4.	„	3.10^{-5}	$4,12.10^{-6}$	$7,86.10^{-4}$	$1,28.10^{-4}$	4,3
5.	„	10^{-4}	$4,52.10^{-6}$	$7,03.10^{-4}$	$1,76.10^{-4}$	1,76
6.	„	$2,5.10^{-4}$	$5,32.10^{-6}$	$4,30.10^{-4}$	$1,68.10^{-4}$	0,67
7.	„	5.10^{-4}	$5,52.10^{-6}$	$2,54.10^{-4}$	$1,78.10^{-4}$	0,36
		KBr				
1.	10^{-3}	10^{-5}	$3,10.10^{-6}$	$7,85.10^{-4}$	$4,14.10^{-5}$	4,14
2.	„	3.10^{-5}	$4,12.10^{-6}$	$7,46.10^{-4}$	$6,14.10^{-5}$	2,05
3.	„	10^{-4}	$4,12.10^{-6}$	$6,05.10^{-4}$	$1,13.10^{-4}$	1,13
4.	„	$2,5.10^{-4}$	$4,32.10^{-6}$	$4,46.10^{-4}$	$1,46.10^{-4}$	0,58
5.	„	5.10^{-4}	$5,32.10^{-6}$	$2,35.10^{-4}$	$1,56.10^{-4}$	0,31

Lentelėse patiekti duomenys rodo, kad prie mažų sidabro chlorido ir sidabro bromido koncentracijų fotochemiškai išsiskyrusio sidabro kiekis yra nuo kelių iki kelias dešimt kartu didesnis už sidabro halogenidų koncentraciją. Didėjant sidabro halogenidų kiekiams, santykis 7 stulpely staigiai mažėja ir pagaliau virsta mažesniu už vienetą. Šis reiškinys pareina nuo to, kad plokštelės su didesne sidabro halogenidų koncentracija pradžioje absorbuoja žymiai daugiau šviesos, smarkiau vyksta fotocheminė reakcija ir sluoksniai daug greičiau pajuoduoja. Sluoksniams gerokai pajuodavus beveik visa šviesos energija absorbuoja tik pats sluoksnio paviršius ir gilesnėse vietose reakcija praktiškai sustoja. Vykstant reakcijai tik pačiame sluoksnio paviršiuje, jos greitumą nulemia sidabro druskų difuzija. Per ilgesnį laiką iš gilesnių sluoksnių į paviršių sidabro druskų pridifunduoja tiek, kad ant paviršiaus susidaro gana storas ir kompaktinis metalinio sidabro veidrodis. Reiškia, prie didesnių sidabro halogenido koncentracijų reakcija yra charakteringa tik apšvietimo pradžioje, o toliau proceso eigą nulemia pašaliniai veiksniai. Kaip lentelių duomenys rodo, dauguma fo-

tochemiškai išsiskyrusio sidabro yra kilusi ne iš sidabro halogenidų, kas visai patvirtina aukščiau minėtas Schoeller'io išvadas. Pagaliau šitą apytikriai patvirtina ir išplaunamo sidabro nitrato kiekiai 5 stulpely. Nurodyti lentelėse bandymai buvo dar pakartoti, ir gauta visai artimi skaičiai.

Be aukščiau minėto, šiais bandymais visai patvirtintas taip pat Horiba ir Kondo pastebėjimas. Gerai išplautoje nuo chloro ionų želatinoje sidabro nitratas keletą dienų visiškai neskyla ir jokios spalvos neatsiranda. Kaip rodo I lentelės duomenys, grynoje sidabro nitrato želatinos plokštelėje, net ir po 5 dienų apšvietimo, išsiskyrusio sidabro kiekis yra gana mažas, pirminio sidabro ribose. Po 10 dienų apšvietimo sidabro kiekis pakyla apie 9 kartus. Tačiau abejotina ar šis sidabras yra metalinės kilmės, nes plokštelei suteikia visai kitą, tamsiai juodą spalvą. Per labai ilgą apšvietimo laiką, matomai, prasideda keistis pati želatina. Sidabro ionų dalis greičiausia susijungia su esančia želatinoje siera arba kitomis sieros grupėmis, kurios fiksaže neištirpsta.

Kadangi didžioji metalinio sidabro dalis kilusi yra iš sidabro nitrato, o pats nitratas matomajai šviesai fotochemiškai yra nejautrus, savaime kyla reakcijos mechanizmo klausimas. Šiam klausimui išaiškinti senesnės pažiūros, kaip Vogel'io, Abney ir kt.[19]), o taip pat naujesnė Fajans'o[20]), pažiūra, yra nepakankamos, nes jos sidabro nitratą laiko tik halogeno akceptorium, arba savotišku katalizatorium. Nesigilinant į pačias fotocheminio proceso smulkmenas, diskutuotas anksčiau kitoje vietoje[21]), reakcijos mechanizmą galime vaizduoti bendresniais bruožais. Jau senai Eder'is nurodė, kad fotocheminio proceso metu išsiskyręs metalinis sidabras yra idealus panchromatinis sensibilizatorius[22]). Šią mintį ypatingai įtikinančiais bandymais parėmė Schoeller'is[23]). Jis nustatė, kad kopijuojamose emulsijose fotocheminis sidabro išsiskyrimas yra autokatalitinė reakcija ir kad šiai reakcijai Einstein'o fotocheminio

---

[19]) J. M. Eder l. c.

[20]) K. Fajans und W. Steiner l. c.

[21]) F. Weigert und J. Matulis, Kollch. Beihefte *38*, 384 (1933); F. Weigert, Photogr. Korrespondenz *12*, 41 (1934).

[22]) J. M. Eder, Photogr. Korrespondenz *46*, 277 (1909).

[23]) W. Schoeller, l. c.

ekvivalentingumo dėsnis galioja tik tuo atveju, jei fotochemiškai aktingąją radiacijos energiją skaityti metalinio sidabro absorbuotąją dalį. Tiesa, paskutinė Schoeller'io darbo dalis, kurioje aprašytas fotocheminio ekvivalentingumo dėsnio tikrinimas, Eggert'o ir Noddack'o[24]) buvo iškritikuota, tačiau eksperimentais šis ginčas ir šiandien tebėra neišspręstas. Vėliau sidabro kaip sensibilizatoriaus vaidmenį patvirtino Frankenburger'is[25]), ir Steiner'is[26]), su grynomis sidabro druskomis be želatinos. Jie abu įrodę, kad metalinis sidabras, išsiskyręs šviesoje, sensibilizuoja fotocheminį sidabro druskų skilimą visame matomame spektre, išskyrus tamsiai raudonąją jo dalį, (nuo $\lambda = 615—620 m\mu$). Toliau, Mitchell'is ir Rawling'as[27]), remdamiesi išplaunamų sidabro druskų ir sidabro halogenidų analizu fotografinėse plokštelėse daro išvadą, kad tirpstančių druskų sidabro ionai jungiasi su želatina į mažiau tirpstantį junginį. Paskutiniu metu sidabro želatinato ekzistenciją patvirtino Wulf'as[28]) sidabro nitrato ir želatinos tirpalų laidumo matavimais ir nustatė net šito kompleksinio junginio ionizacijos konstantą ir tirpingumo sandaugą. Schleussner'is[29]) tą patį patvirtino potenciometriniais matavimais ir apskaitė apytikriai sidabro želatinato molekulinį svorį (apie 6000). Be to Schleussner'is pastebėjo, kad sidabro želatinos lengvai skyla aukštesnėje už kambario temperatūroje ir išsiskiria metalinis sidabras. Fotocheminis sidabro želatinato jautrumas esąs apčiuopiamas tik tada, jeigu jame be pirminio sidabro esą sidabro halogenidų pėdsakų. Turint galvoje tai, kas aukščiau pasakyta, darosi suprantamesnis diskutuojamos reakcijos mechanizmo klausimas. Sidabro halogenidų ir sidabro nitrato želatinos mišiniuose turime jau tris sidabro junginius: halogenidą, želatinatą ir nitratą, kurių tirpingumas mažėja einant iš kairės į dešinę. Želatinatas sudaro didžiąją plokštelės sluoksnio masę, adsorbuoja abiejų likusių druskų daleles ir sueina su jomis į glaudų

---

[24]) J. Eggert u. W. Noddack, Ber. Berl. Akad. 631 (1921); 116 (1923); Zeitschr. f. Physik. *20*, 299 (1923).

[25]) W. Frankenburger, Zeitschr. f. physikal. Ch. *105*, 273 (1923).

[26]) W. Steiner, Zeitschr. f. physikal. Ch. *125*, 275 (1927).

[27]) J. Mitchell u. S. O. Rawling, Kongressbericht, Dresden 1931, p. 56,

[28]) P. Wulf, Zeitschr. für wiss. Photogr. *34*, 59 (1935).

[29]) W. Schleussner, Zeitschr. für wiss. Photogr. *34*, 63 (1935).

kontaktą. Šviesos poveiky pirmiausia pradeda skilti sidabro halogenidas. Išsiskyrę proceso pradžioje metalinio sidabro atomai arba didesni atomų kompleksai absorbuoja šviesą ir susižadina. Savo sužadinimo energiją terminiai arba, pagal Frank'ą antros rūšies dūžiais perduoda sidabro želatinato molekuloms, kurios pradeda skilti pačios neabsorbuodamos šviesos. Tuo būdu, prasidėjęs apšvietimo pradžioje procesas sidabro halogeniduose persimeta į sidabro želatinatą ir vyksta toliau. Vadinasi, sidabro halogenidai vaidina iniciatoriaus vaidmenį, iš kurių pasigamina pirmieji sensibilizatoriaus (metalinio sidabro) diegai. Iš čia, kaip pamatysime vėliau, bus suprantamesnis pavėluotas fotodichroizmo atsiradimas.

Fotochemiškai išsiskyrusio sidabro kitimas raudonoje šviesoje.

Seebeck'as jau 1810 m. pastebėjo, kad nuo mėlynos arba baltos šviesos pajuodavęs sidabro chlordas yra jautrus spalvotai šviesai, t. y. dalinai įgauna tokią spalvą, kokios spalvos šviesa yra veikiamas. Vėliau šį reiškinį tyrinėjo Becquerel'is, Herschel'is, Poitevin'as, Zenker'is ir kiti. Tačiau pastariesiems rūpėjo ne tiek pati proceso esmė, kiek šio reiškinio taikymas fotochromijai, t. y. spalvotai fotografijai. Jie nustatė, kad pajuodavęs šviesoje sidabro chloridas, arba sidabro bromidas gerą spalvų prisitaikymą rodo tik raudonoje spektro daly. Carey Lea pirmasis skaitlingais bandymais įrodė, kad sintezio būdu pagaminti iš smulkaus atgaivinto sidabro ir sidabro chlorido, arba sidabro bromido mišiniai yra tos pačios sudėties ir rodo tą patį spalvų prisitaikymo efektą, kaip ir gryni mėlynoje, arba baltoje šviesoje pajuodavę sidabro halogenidai. Tokius sintetiškai arba fotochemiškai pagamintus mišinius Carey Lea pasiūlė vadinti fotochloridų, ir fotobromidų vardu. Spalvų prisitaikymo mechanizmas buvo aiškinamas labai įvairiai. Pradžioje laikytasi daugiausia Zenker'io teorijos[30]), kuri spalvų prisitaikymą aiškino interferencija šviesos bangų, atsispindinčių nuo įvairaus gilumo sluoksnių. Tačiau Wiener'iui įrodžius,

---

[30]) *J. M. Eder*, taip pat *J. Plotnikov*, l. c. Šiame skyriuje visur, kur literatūra atskirai nenurodoma, yra imta iš abiejų paminėtų šaltinių.

kad pagal Seebeck'o ir Poitevin'o receptus pagamintų sluoksnių spalvos yra realios fotochloridų spalvos, įsivyravo cheminė subhaloidų teorija. Pastaroji spalvų prisitaikymą aiškino įvairių nevienodos spalvos sidabro subhalogenidų susidarymu[31]). Paveikus tokio mišinio sluoksnį spalvota šviesa, išblunka ta mišinio komponenta, kuri stipriausia absorbuoja tos spalvos šviesą. Vadinasi, sluoksnis apšviečiamos šviesos spalvai tampa skaidresnis, jai prisitaiko. Tačiau nepavykus nei vieno subhalogenido gryno izoliuoti ir įrodžius Weimarn'ui[32]), Liesegang'ui[33]), Zsigmondy[34]), Bancroft'ui[35]) ir ypatingai Lűppo - Cramer'iui[36]) ir Reidner'iui[37]), kad fotochloridai yra ne kas kitas, kaip adsorbcijos junginiai koloidinio sidabro su sidabro chloridu, paskutiniu laiku nustojo vyravusi ir subhaloidų teorija. Lűppo - Cramer'is[38]) spalvų prisitaikymą fotohalogeniduose ir kopijuojamuose popieriuose pradėjo aiškinti redukcijos - oksidacijos sistemos pusiausvyros perstuma. Trumpųjų bangų šviesa skatina sidabro halogenidų redukciją ir išsiskiria metalinis sidabras, tuo tarpu ilgųjų bangų šviesa varanti procesą atgal, išsiskyręs metalinis sidabras oksidinasi, t. y. vėl jungiąsis su halogenu. Šios teorijos Lűppo - Cramer'is laikosi iki šios dienos ir jąja aiškina Herschel'io efektą fotografijoje[39]). Antra yra fizinio aiškinimo kryptis su vyriausiu atstovu priešaky Weigert'u[40]). Ši kryptis spalvų prisitaikymą aiškina koloidinių konglomeratų išpurėjimu, — micelių „optinio susipakavimo

---

[31]) Subhaloidinių teorijų santrauką žiūr. pas *W. Nernst*, Theoretische Chemie, p. 872 (1921) ir *J. Plotnikov*, l. c. p. 651.

[32]) P. P. von *Weimarn*, Kolloid Zeitschr. *5*, 66 (1909).

[33]) *R. Ed. Liesegang*, Kolloid Zeitschr. *9*, 290 (1911).

[34]) *Zsigmondy R.*, Kolloidchemie, *202*, Leipzig 1912.

[35]) *W. D. Bancroft*, Britisch Journal of Photogr. (1912), 881.

[36]) *Lüppo - Cramer*, Photogr. Korresp. *44*, 376, 439 (1907); Koll. Zeitschr. *6*, 168 (1910); *7*, 304 (1910); *8*, 42, 97 (1911).

[37]) *W. Reidners*, Koll. Zeitschr. *9*, 10 (1911); Zeitschr. f. physikal. Ch. *77*, 213, 356, 677 (1911).

[38]) *Lüppo - Cramer*, Photogr. Korresp. *44*, 376, 439, 484 (1909); *48*, 33, 270 (1911).

[39]) *Lüppo - Cramer*, Die Grundlagen des photographischen Negativverfahrens, bei Eder, Handbuch d. Photogr. II, T. 1, XXXVI Kap., 3 Aufl. (1927).

[40]) *F. Weigert*, Zeitschr. f. Physik *3*, 437 (1920).

tankumo" pakitimu. Einant šios krypties pažiūromis, spalvų prisitaikymo mechanizme fotocheminiai procesai nedalyvauja ir metalinio sidabro kiekis, ypač apšviečiant sluoksnius raudona šviesa, turėtų visą laiką pasilikti pastovus. Šiam klausimui išaiškint buvo daryta keletas mėginimų.

Pirmasis spalvų prisitaikymą analizo metodais tyrė Schoeller'is[41]). Sidabrui nustatyti jis vartojo nefeliometrinį metodą ± 0,02 mgr. tikslumo. Schoeller'is ėmė kopijuojamus sluoksnius gamintus pagal Valenta receptą, apšviesdavo juos balta arba mėlyna, o po to raudona šviesa, ir po kiekvieno apšvietimo nustatinėjo išsiskyrusio metalinio sidabro kiekį. Atlikęs keletą bandymų jis priėjo išvados, kad apšviečiant pajuodavusius sluoksnius raudona šviesa metalinio sidabro kiekis nekinta. Vėliau, baltoje ir raudonoj šviesoje eksponuotuose sluoksniuose metalinį sidabrą nustatinėjo Tollert'as[42]). Jis tyrė tik fabrikui žinomos sudėties „Agfa" filmas ir sekdamas sidabrą titrimetriniu Eggert'o ir Noddak'o metodu priėjo tos pačios išvados kaip ir Schoeller'is. Panašius bandymus kartojo Buchheit'as[43]). Jo tirtųjų sluoksnių sudėtis buvo ta pati, kaip ir Schoeller'io: be žymių citrininės ir vynuogių rūgšties, alūno ir natrio karbonato kiekių, santykis sidabro nitrato su sidabro chloridu buvo kaip 2,6:1. Einant Buchheit'o duomenimis, baltoje arba mėlynoje šviesoje pajuodavusiuose sluoksniuose, apšviečiant juos raudona šviesa, pradžioje metalinio sidabro kiekis nekinta, bet per ilgesnį apšvietimo laiką pradeda ryškiai didėti. Be to, Buchheit'as nurodo, kad mėlynoje šviesoje pajuodavę sluoksniai esą raudonai šviesai žymiai jautresni už pajuodavusius baltoje. Aprašytais bandymais plačiai pripažinta Lűppo-Cramer'io cheminė spalvų prisitaikymo teorija nepasitvirtino. Visi duomenys kalba už fizinės teorijos pažiūrų tikrumą. Tačiau įsigilinus į minėtus bandymus kyla keletas rimtų abejonių. Nekalbant apie Tollert'o tyrimus, kuris vartojo nežinomos sudėties sluoksnius, Schoeller'is ir Buchheit'as tyrė emulsijas su dideliu tirpstančių sidabro druskų perteklium. Jau senai buvo

---

[41]) *W. Schoeller*, Dissertation, Leipzig 1921.

[42]) *H. Tollert*, Zeitschr. f. physikal. Ch. *140*, 355 (1929).

[43]) *H. Buchheit*, Dissertation, Leipzig 1932.

žinoma, o ypač Frankenburger'io[44]), Steiner'io[45]), Fajanso[46]), Eggert'o[47]) darbais ir Herzfeld'o[48]) teoretiniais apskaitymais tiksliai įrodyta, kad tirpstančių sidabro druskų, tikriau sidabro ionų perteklius keleriopai padidina fotocheminį sidabro halogenidų jautrumą ir išplečia jį į ilgųjų spektro bangų pusę, iki $\lambda = 615—620$ mμ. Vadinasi, nurodyto bangų ilgio šviesoje dar vyksta metalinio sidabro išsiskyrimas. Kadangi Schoeller'is, Tollert'as ir Buchheit'as raudona šviesa išskirdavo paprastais filtrais, kurių absorbcijos kreivė kyla ne stačiu kampu, tai praėję pro filtrą šviesiai raudonos ir oranžinės šviesos menki pėdsakai galėjo skatinti tolimesnį metalinio sidabro išsiskyrimą. Jei raudonoje šviesoje ir vyktų sidabro jungimasis su halogenu, tai minėti stebėtojai galėjo jo neapčiuopti vien dėl to, kad jų bandymuose nebuvo tiksliai izoliuotas tuo patim metu vykstantis priešingas procesas, t. y. sidabro druskų skilimas. Šią mintį gerai patvirtina aukščiau minėti Buchheit'o duomenys, kurių trumpa ištrauka patiekiama III lentelėje[49]).

Lentelė III.

Apšviet. laik.			Apšviet. laik.			Apšviet. laik.			Apšviet. laik.		
mėlyna šviesa	raudona šv.	Ag kiekis	mėlyna šviesa	raudona šv.	Ag kiekis	mėlyna šviesa	raudona šv.	Ag kiekis	mėlyna šviesa	raudona šv.	Ag kiekis
25	0′	2115	650	0′	2065	30	0′	2940	535	0′	1855
mi-	5′	2050	mi-	5′	2010	mi-	5′	2900	mi-	5′	1825
nu-	40′	2080	nu-	40′	2040	nu-	40′	2965	nu-	40′	1845
tes,	320′	2175	čių,	320′	2155	čių,	320′	3055	tes,	320′	1940
nuo-			nuo-			nuo-			nuo-		
tolis			tolis			tolis			tolis		
35			175			35			175		
cm.			cm.			cm.			cm.		

[44]) *W. Frankenburger*, Zeitschr. f. physikal. Ch. *105*, 273 (1923).

[45]) *W. Steiner*, Zeitschr. f. physikal. Ch. *125*, 275, (1927).

[46]) *K. Fajans* u. *W. Steiner*, Zeitschr. f. physikal. Ch. *125*, 307 (1927).

[47]) *J. Eggert*, Zeitschr. f. Elektroch. *32*, 491, (1926) (darbų santrauka).

[48]) *K. F. Herzfeld*, Zeischr., f. physikal. Ch. *105*, 329, 1923).

[49]) *H. Buchheit*, l. c.; psl. 49 ir 50.

Šioje lentelėje paduoti tik mėlynoje šviesoje pajuodavusių sluoksnių tyrimai, nes jie yra charakteringesni. Ag kiekis patiekiamas mikro gramais ant 10cm.^{3} emulsijos. Kiekvienas duomuo yra vidurinis aritmetinis skaičius dviejų arba trijų analizų. Patiektieji skaičiai rodo, kad po trumpesnių apšvietimų raudona šviesa, sistematiškai įvyksta mažas sidabro sumažėjimas, išeinantis iš analizo paklaidos ribų. Po ilgesnių apšvietimo laikotarpių sidabro kiekis pradeda didėti. Buchheit'as, būdamas stiprioje fizinių teorijų įtakoje į tai neatkreipė dėmesio ir padarė išvadą, kad metalinio sidabro kiekis apšvietimo pradžioje visiškai nekinta.

Aukščiau pareikštas abejones dar daugiau sustiprina kai kurie Hilsch'o ir Pohl'io darbai[50]). Jie tyrė visai grynus sidabro chlorido ir sidabro bromido kristalus monochromatinėje šviesoje ir absorbsijas nustatinėjo jautriu diferenciniu fotocelių metodu. Hilsch'o ir Pohl'io darbai rodo, kad abiejų minėtų druskų šviesos absorbcijos maksimumas yra trumpojoje ultravioletinėje daly, maždaug ties $\lambda = 180—190$ mμ. Einant į ilgųjų bangų pusę absorbcija nuosakiai, be didelių šuolių, mažėja ir sidabro chloridui pasibaigia ties $\lambda \lesssim 400$ mμ, o bromidui, maždaug, ties $\lambda = 450$ mμ. Apšviečiant šias druskas violetine, arba ultravioletine šviesa, išsiskiria metalinio sidabro centrai, kuriuos kristalų gardeliai stipriai adsorbuoja . Šių centrų absorbcijos spektras yra labai platus ir apima visą matomojo spektro dalį. Tačiau kiekvienos druskos centrai turi charakteringą absorbcijos maksimumą, būtent sidabro chlorido maksimumas yra ties $\lambda \lesssim 580$ mμ. ir sidabro bromido centrų maksimumas yra ties $\lambda = 680—690$ mμ. Apšviečiant tokius kristalus šviesiai arba tamsiai raudona šviesa, charakteringa centrų šviesos absorbcija pražūva, reiškia, išsiskyrę metalinio sidabro diegai susijungia atgal su halogenu.

Atsižvelgiant į aukščiau pareikštas abejones buvo užsibrėžta šis klausimas patikrinti. Tam tikslui imta grynų sidabro druskų želatinos sluoksniai be organinių rūgščių ir kitokių šarminių, bei redukuojančių medžiagų priemaišų. Aiškesniam fotochemiškai išsiskyrusio sidabro kitėjimui raudonoje šviesoje

---

50) *R. Hilsch* und *R. W. Pohl*, Zeitschr. für Physik *64*, 606, (1930); Kongressbericht, Dresden 1931, p. 29;

apčiuopti, sluoksniai buvo gaminami daugiausia su žymiu chloro ionų perteklium, nes einant nors ir nesutampančiais Steiner'io[51]) ir Eggert'o[52]) duomenimis tokių sluoksnių fotocheminio jautrumo riba yra žymiai pasistūmusi į trumpųjų spektro bangų pusę. Reiškia, pridėjus chloro ionų perteklių buvo tikimasi daugiau ar mažiau išvengti tolimesnio sidabro chlorido skilimo raudonoje šviesoje. Sluoksniai buvo gaminami ir analizuojami metodinėje daly aprašytuoju būdu. Vieni sluoksniai buvo gerai išplaunami destiliuotu vandeniu, ir paliuosuojami nuo susidariusio kalio nitrato ir žymaus chloro ionų pertekliaus, o kiti mažai tebuvo plaunami, tik 1—2 min. Pradžioje sluoksniai buvo veikiami ultravioletine šviesa iki matomo pajuodavimo. Tam tikslui jie buvo apšviečiami kvarco gyvsidabrio lempa per ultravioletinį filtrą (filtro aborbcijos kreive br. 1). Plokštelė nuo lempos buvo statoma per 30 cm. tolumo. Sluoksniams pajuodavus, tikriau nusidažius melsvai violetine spalva, plokštelė buvo supiaustoma į 4 lygias dalis ir du jos diagonaliniai ketvirtadaliai buvo apšviečiami stipria tamsiai raudona šviesa (anglies volto lankas 10 Amperų, per tamsiai raudoną filtrą). Plokštelių atstumas nuo raudonos šviesos šaltinio imtas visuose bandymuose tas pats,, būtent, 30 cm. Po apšvietimo ultravioletine ir tamsiai raudona šviesa, visi 4 plokštelės ketvirtadaliai buvo plaunami ir fiksuojami toje pačioje lėkštelėje visiškai vienodą laiką ir nustatomas metalinio sidabro kiekis. Gautieji analizų duomenys patiekiami IV, V, VI, VII ir VIII lentelėje.

Visose lentelėse medžiagos sugrupavimas yra vienodas. Pirmame vertikaliniame stulpely bandymų serijos Nr., antrame — plokštelių apšvietimo laikas ultravioletine šviesa, trečiame — apšvietimo laikas raudona šviesa, ketvirtame — metalinio sidabro kiekis mikrogramais ant 9×12 cm^2 plokštelės ploto. Čia kiekvienas analizas parodytas atskirai. Penktame stulpely patiekiamas visų to paties bandymo analizų vidurinis aritmetinis skaičius. Šeštame stulpely nurodomas metalinio sidabro skirtumas μgr. tarp neapšviestos ir raudona šviesa apšviestos plokštelės ir pagaliau septintame stulpely paro-

---

[51]) *W. Steiner*, l. c.

[2]) *J. Eggert* und *W. Noddack*, Zeitschr. f. Physik, *31*, 922 (1925).

domas tas pats skirtumas procentais. Abiejuose paskutiniuose stulpeliuose ženklas „—“ prieš skaičius, reiškia sidabro sumažėjimą raudonoje šviesoje, o ženklas „+“, sidabro prieauglį. Tiriamieji sluoksniai buvo gaminami ne visi vienodai. Kiekviena lentelė vaizduoja skirtingos sudėties sluoksnių duomenis. Lentelėje IV patiekiami tyrimų duomenys sekančios sudėties sluoksnių: ant kiekvienos 9×12 cm.^{2} plokštelės buvo užpilama po 8 cm.^{3} emulsijos, susidedančios iš 6% želatinos, $6 . 10^{-4}$ gr. ekvivalentų $AgNO_3$ ir 10^{-3} gr. ekvivalentų KCl. Želatinai sustingus plokštelės plautos po 45 min. destiliuotu vandeniu ir staiga išdžiovintos. Vanduo buvo pakeičiamas 4 kartus. Lentelėje V paduodama tyrimai šitokio sąstato sluoksnių: ant kiekvienos 9×12 cm.^{2} plokštelės buvo pilama po $8 . 10^{-4}$ gr. ekvivalentų $AgNO_3$, $1{,}2 . 10^{-3}$ gr. ekv. KCl ir 8 cm.^{3} 6% želatinos. Plokštelės plautos tik 1 min. ir staiga džiovintos. Lentelės VI sluoksniai buvo tokios pat sudėties, kaip ir V, tik veikti buvo ne tamsiai, bet šviesiai raudona šviesa. Šviesiai raudono filtro absorbcija patiekta 1 br. Lentelės VII sluoksniai buvo sekančios sudėties: 8 cm.^{3} 6% želatinos, 10^{-3} gr. ekv. $AgNO_3$ ir 10^{-3} gr. ekv. KCl. Plauta destiliuotu vandeniu 2 min. ir staigiai išdžiovinta. Pagaliau VIII lentelės sluoksniai buvo gaminami taip: 10^{-3} gr. ekv. $AgNO_3$, $6 . 10^{-4}$ gr. ekv. KCl ir 8 cm.^{3} 6% želatinos ant 9×12 cm.^{3}, plokštelės. Plauta 2 min. ir staigiai po ventiliatorium džiovinta. Želatina visuose šio skyriaus bandymuose buvo vartota ta pati, būtent firmos „D. G. F.“ Schweinfurt, für Lichtdruck; emulsijos Nr. 801.

Lentelė IV.

Eilės Nr.	Apšv. laikas ultrv. šv.	Apšviet. laikas raud. šv.	µgr. (10⁻⁶gr.) Ag ant 9x12 cm.² pl.				Vidurin. aritmet. sk.	Skirtumas µgr.	Skirtumas %
		0′	317,6	339,4			328,5	—10,9	—3,4%
		45′	306,6	328,6			317,6		
1.	8′								
		0′	361,4	383,2	339,4		361,3	—21,8	—6,0%
		90′	350,4	361,4	306,6		339,5		
		0′	558,4	514,6			536,5	—43,8	—8,1%
		10′	514,6	470,8			492,7		
		0′	447,0	481,8	547,6	514,6	497,7	—16,7	—3,4%
2.	15′	20′	470,8	454,0	525,6	514,6	481,0		
		0′	481,8	492,8			487,3	—16,4	—3,4%
		45′	460,0	481,8			470,9		
		0′	514,6	416,2	383,2		438,0	—18,3	—4,2%
		90′	492,8	394,2	372,2		419,7		
		0′	624,2	602,2	613,2		613,2	—14,6	—2,4%
		20′	613,2	580,2	602,2		598,6		
3.	30′	0′	569,4	580,4	558,4	602,2	577,6	—21,1	—3,7%
		45′	525,6	525,6	514,6	558,4	556,5		
		0′	514,6	492,8	525,6	602,2	533,8	—49,2	—9,2%
		90′	460,0	481,8	447,0	549,4	484,6		
		0′	427,0	416,2	427,0		423,4	—21,6	—5,1%
		20′	405,6	394,2	405,6		401,8		
4.	60′	0′	438,0	447,0	372,2		419,1	—14,0	—3,3%
		45′	427,0	427,0	361,4		405,1		
		0′	460,0	394,2	447,0		433,7	+14,4	+3,2%
		90′	481,8	405,6	447,0		448,1		
		0′	569,4	646,0	744,6	700,8	665,2	—54,6	—8,2%
5.	120′	90′	514,6	569,4	689,8	667,9	610,6		

Lentelė V.

Eilės Nr.	Apšv. laikas ultrav. šv.	Apšviet. laikas raudona šviesa	µgr. (10^{-6}gr.) Ag ant 9x12cm.^{2} pl.	Vidur. aritmetin. skaič.	Skirtumas µgr.	Skirtumas %
		0′	383,2 405,6 405,6 394,2	397,1	—30,2	— 7,6 %
		5′	361,4 361,4 383,2 361,4	366,9		
		0′	273,8 230,0 284,8	262,9	—32,9	—12,5 %
1.	15′	10′	230,0 219,0 241,0	230,0		
		0′	251,8 241,0 230,0	240,9	—14,6	— 6,6 %
		20′	230,0 230,0 219,0	226,3		
		0′	306,6 262,8 273,8 273,8 273,8	278,2	—28,5	—10,2 %
		45′	251,8 230,0 273,8 251,8 241,0	249,7		
		0′	361,4 383,2 361,4 361,4	366,8	—32,2	— 8,7 %
		5′	328,6 372,2 339,4 317,6	334,6		
		0′	306,6 284,8 295,6	295,7	—18,2	— 6,1 %
		10′	284,8 262,8 284,8	277,5		
2.	30′	0′	328,6 328,6 317,6 328,6 295,6	319,8	—13,2	— 4,1 %
		20′	306,6 328,6 295,6 295,6 306,6	306,6		
		0′	438,0 427,0 361,4 328,6 317,6 328,6	366,9	—20,1	— 5,5 %
		45′	405,6 427,0 350,4 295,6 284,8 317,6	346,8		
		0′	317,6 317,6 328,6	321,3	—18,3	— 5,7 %
		90′	284,8 328,6 295,6	303,0		
		0′	383,2 446,0 492,8 492,8 372,2	437,4	—27,9	— 6,3 %
		20′	339,4 427,0 470,8 460,0 350,4	409,5		
3.	60′					
		0′	602,2 558,4 372,2 383,2	479,0	—19,1	— 4,0 %
		45′	591,4 525,6 361,4 361,4	359,9		
		0′	416,2 394,2	405,2	— 5,5	— 1,30%
4.	120′	40′	416,2 383,2	399,7		

Lentelė VI.

Eilės Nr.	Apšv. laikas ultrav. šv.	Apšviet. laikas raudona šviesa	µgr. (10^{-6}gr.) Ag ant pl.	Vidur. aritmetin. skaič.	Skirtumas µgr.	Skirtumas %
		0′	328,6 405,6	367,1	+42,5	+11,6 %
1.	30′	45′	372,2 447,0	409,6		

Lentelė VII.

Eilės Nr.	Apšv. laikas ultrav. šv.	Apšviet. laikas raudona šviesa	µgr.(10−6gr.) Ag ant 9x12 cm.² pl.	Vidur. arit-metinis sk.	Skirtumas µgr	Skirtumas %
		0′	779,6 1073,2	926,4	—33,9	—3,7%
		5′	755,6 1029,4	892,5		
1.	8′					
		0′	749,6 852,2 1062,2 1062,2	931,6	—23,5	— 2,5%
		10′	722,8 810,4 1051,0 1040,0	908,1		
		0′	1346,8 1325,0 1303,0 1314,0 1215,4	1300,8	—70,0	—5,4%
		5′	1281,2 1237,4 1237,4 1237,4 1160,8	1230,8		
		0′	1336,0 1336,0 1281,2 1237,4	1297,6	—60,3	—4,7%
2.	15′	10′	1270,2 1270,2 1215,4 1193,6	1237,3		
		0′	1292,2 1270,2 1040,2 1346,8	1234,9	—27,6	—2,2%
		20′	1248,4 1259,2 1029,4 1292,2	1207,3		
		0′	1324,0 1303,0 1336,0 1292,2	1313,8	+63,2	+4,8%
		45′	1467,0 1368,8 1368,8 1303,0	1377,0		

Lentelė VIII.

Eilės Nr.	Apšv. laikas ultrav. šv.	Apšviet. laikas raudona šviesa	µgr.(10−6gr.) Ag ant 9x12 cm.² pl.	Vidur. arit-metinis sk.	Skirtumas µgr.	Skirtumas %
		0′	602,2 536,6	569,4	+ 21,9	+ 3,8%
1.	4′	90′	624,2 558,4	591,3		
		0′	514,6 591,3 591,4 766,6	615,9	+106,8	+17,3%
2.	8′	90′	646,0 777,5 646,0 821,2	722,7		
		0′	1193,6 1346,8 1259,2	1266,5	+ 3,1	+ 0,2%
		5′	1226,4 1325,0 1237,4	1269,6		
		0′	1095,0 1160,8 1171,6 1303,0	1182,6	+ 39,1	+ 3,3%
3.	15′	10′	1109,0 1193,6 1237,4 1346,8	1221,7		
		0′	985,6 1259,2 1270,2	1171,7	+ 51,0	+ 4,4%
		20′	1040,2 1303,0 1325,0	1222,7		
		0′	1259,2 1248,4 1182,6	1230,1	+ 80,3	+ 6,6%
		45′	1368,8 1336,0 1226,4	1310,4		
		0′	1708,2 1741,0	1724,6	+191,7	+11,1%
		90′	1938,2 1894,4	1916,3		
		0′	2365,2 2474,8	2420,0	+120,4	+ 5,0%
4.	30′	90′	2551,4 2529,4	2540,4		
		0′	3296,0 3252,2	3274,1	— 0,1	0,0%
5.	60′	90′	3317,8 3230,2	3274,0		

Lentelėse patiektieji analizų duomenys rodo neabejotiną ultravioletinėje šviesoje išsiskyrusio sidabro kitėjimą tamsiai raudonos šviesos poveiky. Sluoksniuose, gamintuose su chloro ionų perteklium, nežiūrint ar tas perteklius buvo išplautas ar ne, ryškiai pastebimas tamsiai raudonoje šviesoje metalinio sidabro sumažėjimas (lentelė IV ir V). Iš 25 vidurinių aritmetinių skaičių tėra tik viena išimtis. Tiesa, sidabro sumažėjimo taisyklingumo nuo apšvietimo laiko pastebėti negalima. Be to, pavienių analizų duomenys labai svyruoja. Tačiau tas pareina nuo sluoksnių nevienodumo, pirminio sidabro kiekio, plokštelių senėjimo ir t. t. Šioms paklaidoms išvengti ir tiksliai sąsajai tarp apšvietimo laiko ir sidabro kitėjimo nustatyti, plokštelės turėtų būt gaminamos iš vienos emulsijos ir emulsija užpilama mašinomis ant visų plokštelių vienu kartu. Be to, visos plokštelės turėtų išdžiūti per tą patį laiką ir reikėtų jas apšviesti vienu ir tuo patim metu. Tik tokiose darbo sąlygose nesusidarytų pirminio sidabro skirtumų ir atpultų sluoksnių nevienodumo ir senėjimo veiksnys. Tie patys sluoksniai, kaip ir V lentelėje, bet šviesiai raudonos šviesos poveiky, rodo jau aiškų metalinio sidabro prieauglį (lentelė VI). Sidabro sumažėjimas tamsiai raudonoje šviesoje vyksta pradžioje ir tokiuose sluoksniuose, kuriuose chloro ir sidabro ionų yra ekvivalentiški kiekiai (lentelė VII). Tačiau ilgesnio apšvietimo metu, nors ir tamsiai raudona šviesa, pradeda būt labiau apčiuopiamas pirminis sidabro halogenido skilimas ir jau po 45 min. apšvietimo randamas metalinio sidabro prieauglis. Dar didesnis sidabro prieauglis pastebimas sluoksniuose su sidabro ionų perteklium (lentelė VIII). Šiuose sluoksniuose sidabro prieauglis didėja proporcingai tamsiai raudonos šviesos apšvietimo laikui. Tik labai pajuodavusiuose sluoksniuose, t. y. kurie ilgai buvo veikiami ultravioletine šviesa, metalinio sidabro prieauglis tamsiai raudonoje šviesoje vėl yra nebeapčiuopiamas.

Patiektieji duomenys rodo, kad ultravioletinėje ir mėlynoje šviesoje pajuodavę sluoksniai yra jautrūs ne tik šviesiai, bet ir tamsiai raudonai šviesai. Be matomo spalvų prisitaikymo, t. y. absorbcijos sumažėjimo raudoname spektro rajone, tamsiai raudonos šviesos poveiky vyksta tuo patim metu viens kitam priešingi fotocheminiai procesai. Iš vienos pusės ultravioletinėje arba mėlynoje šviesoje išsiskyręs metalinis sidabras

veikia kaip sensibilizatorius: absorbuoja raudoną šviesą ir skatina tolimesnį sidabro druskų skilimą. Atsižvelgiant į tamsiai raudono filtro absorbcijos kreivę (br. 1) galima tvirtinti, kad sluoksniuose su sidabro nitrato perteklium, o taip pat ir sluoksniuose su ekvivalentiniu sidabro ir chloro ionų kiekiu, metalinio sidabro, kaip sensibilizatoriaus, veikimas siekia tamsiai raudoną spektro dalį iki $\lambda = 660\ m\mu$. Antras procesas, priešingas parmajam, yra metalinio sidabro jungimasis su halogenu raudonoje šviesoje. Ar šis jungimosi procesas vyksta tik raudonoje šviesoje, ar ir kituose matomos šviesos spektro rajonuose, palieka klausimas atviras, nes jį išspręsti kliudo pirminis procesas. Sprendžiant iš sluoksnių, gamintų su chloro ionų perteklium, nejautrumo, galima būtų manyti, kad sidabro su chloru jungimosi procesas vyksta ir trumpesnių bangų spektro rajone. Kaip rodo IV, V ir VI lentelių duomenys, metalinio sidabro kiekis labai mažai tepareina nuo apšvietimo laiko ultravioletine šviesa. Mažai kuo daugiau sidabro randame 120 min. apšvieštuose sluoksniuose už apšviestus tik 15 arba net 8 minutes. Galima manyti, kad aprašytuose sluoksniuose jau po trumpo apšvietimo laiko įvyksta pusiausvyra, metalinio sidabro per laiko vienetą susijungia tiek pat, kiek suskyla sidabro halogenido. Šitos pažiūros laikosi Lüpo - Kramer'is[53]) ir daugelis kitų ir tuo aiškina soliarizacijos atsiradimą. Pagaliau desensibilizatorių veikimas, bandomas aiškinti tuo patim metalinio sidabro su halogenu susijungimu[54]).

II. Fotodichroizmo tyrimai.

Fotodichroizmu yra vadinamas dichroizmo reiškinys, atsiradęs poliarizintos šviesos poveiky. Poliarizinta šviesa sužadina ne tik fotodichroizmą, bet ir dvigubą lūžimą, žodžiu izotropinė sistema virsta anizotropine. Eksperimentais nustatyta, kad fotoanizotropinėje sistemoje ekstraordinarinio spindulio vibracijų linkmė visada sutampa su sužadinančios šviesos elektriško vektoriaus vibracijų linkme[55]). Kiekybiškai fotodi-

---

[53]) Lüppo - Cramer, Das Latente Bild, Knapp, Halle 1911.
[54]) Lüppo - Cramer, Zeitschr. f. angew. Ch., p. 46 (1924).
[55]) F. Weigert, Annalen d. Physik *33* (4), 692 (1920).

chroizmas, kaip ir dichroizmas, išreiškiamas ekstinkcijų tarp ekstraordinarinio E_e ir ordinarinio E_m spindulio skirtumu: $D = E_e - E_m$. veikiant sluoksnį poliarizinta šviesa, jei sluoksnio absorbcija elektriško vektoriaus linkme padidėja, tai fotodichroizmas žymimas „+“, o jei sumažėja, tai „—“ ženklu[56]).

Pirmasis fotodichroizmą kopijuojamuose popieriuose pastebėjo Weigert'as[57]) ir daugiausia už kitus yra jį tyręs. Visuose pirminio fotodichroizmo tyrimuose Weigert'as apsiribavo dichroizmo matavimu tik raudonoje šviesoje (per raudoną filtrą). Vėliau jis užsiėmė išimtinai antriniu ir indukuotu dichroizmu. Elvegård'as pirminį fotodichroizmą stebėjo Valenta emulsijose[58]) ir nustatė aštrų dichroitinį spalvų prisitaikymą, ypač raudonoje spektro daly. Fotodichroizmą sužadindavo gana gryna, tačiau labai silpna monochromatine šviesa, todėl Elvegård'o išmatuoti efektai yra nedideli. Einant Elvegård'o tyrimais, žalia šviesa fotodichroizmo visai nesužadina, arba tesužadina jo tik menkus pėdsakus. Dar fotodichroizmą yra stebėję Horiba ir Kondo[59]) ir Zocher'is su Coper'iu[60]). Pirmieji fotodichroizmą matavo tik baltoje šviesoje ir nustatė, kad grynas sidabro nitratas želatinoje efekto nerodo. Paskutinieji pastebėjo, kad fotodichroizmą, o taip pat ir cirkuliarinį dichroizmą galima sužadinti chlorintuose sidabro veidrodžiuose be želatinos sluoksnio. Stiprių magnetinių lankų (iki 50000 Gausų) ir kai kurių optiškai aktingų junginių įtaką į sidabro chlorido želatinos sluoksnių fotodichroizmą tyrė Cotton ir Mathieu[61]), tačiau gautieji jų duomenys buvo neigiami. Paskutiniu laiku pasirodė darbas Cameron ir Tailor'o[62]). Pakartota keletas ankstyvesnių

---

[56]) F. Weigert, Zeitschr. f. physikal. Ch. (B) *18*, 73 (1932).

[57]) F. Weigert, Verhandl. d. Deutsch. Physikal. Gesel. Nr. 13/14, 479 (1919); Tolimesnį literatūros nurodymą žiūr.: F. Weigert J. Matulis, Kolloid - Beihefte *38*, 384 (1933).

[58]) E. Elvegård, l. c.

[59]) S. Horiba and T. Kondo, l. c.

[60]) H. Zocher u. Coper, Zeitschr. f. physikal. Ch. *132*, 303, 313 (1928).

[61]) A. Cotton. C. R. *189*, 599 ir 657 (1929); E. Mathieu, Revue d'Optique *9*, 253, (1930).

[62]) A. E. Cameron and A. M. Taylor, Journal of the Optical Soc. of America *24*, 316 (1934).

Weigert'o ir Elvegård'o darbų ir klausimas plačiai diskutuojamas teoretiniai.

Atsižvelgiant į tai, kad pirminis fotodichroizmas daugiausia buvo tirtas tik sudėtingose Valenta emulsijose ir kad šiuo klausimu vyrauja griežtai priešingos pažiūros, užsibrėžta sistematiškai tirti grynos sidabro chlorido ir sidabro nitrato druskos želatinoje. I-jo skyriaus analizų duomenys parodė, kad fotocheminis sluoksnių jautrumas labai pareina nuo sidabro ir chloro ionų santykių. Todėl klausimui nušviesti, svarbu buvo nustatyti minėtų ionų koncentracijos įtaką į fotodichroizmo efektą ir jo pasiskirstymą spektre.

Metodinė dalis.

Sidabro druskų želatinos sluoksniai buvo paruošiami taip pat, kaip ir analizams, aukščiau jau aprašytuoju būdu. Fotodichroizmui sužadinti buvo vartojamas 5 Amp. anglies volto lankas. Įvairios spektro spalvos buvo išskiriamos filtrais, kurių absorbcijos kreivės patiektos br. 1. Optiniam želatinos aktingumui eliminuoti, fotodichroizmo sužadinimui ir matavimui buvo pasirinktas jau senai Weigert'o išdirbtas diferencinis metodas[63]). Fotodichroizmas buvo matuojamas paprastu Lippich'o poliarimetru 0,02° tikslumu. Poliarimetras buvo apšviečiamas Hilger'io monochromatorium D 33. Plyšis buvo imamas ne visai siauras ir monochromatinės šviesos grynumas ties $\lambda = 600\ m\mu$ buvo apie $\pm 6\ m\mu$. Fotodichroizmas visuose piešiniuose patiekiamas dvigubais analizatoriaus pasukimo laipsniais. Norint dichroizmą išreikšti ekstinkcijų skirtumu, nesunku jį apskaityti iš formulės: $Di = 2\ logtng\ (45^0 + \alpha)$.

Matavimų duomenys ir jų aiškinimas.

Įvairių komponentų įtaka į fotodichroizmą. Einant aukščiau jau minėtų tyrinėtojų duomenimis, didžiausių fotodichroizmo efektų gaunama mėlynoje arba baltoje šviesoje pajuodavusiuose sluoksniuose, veikiant juos raudona poliarizinta šviesa. Kadangi jie daugiausia tyrė Valenta emulsijas, kuriose,

---

[63]) Platesnį šio metodo aprašymą su literatūros nurodymu žiūr. J. Matulis, Disertacija, Kaunas 1933.

kaip jau buvo minėta, be įvairių druskų ir organinių rūgščių yra didelis sidabro nitrato perteklius, tai tokiuose pajuodavusiuose sluoksniuose, neskaitant želatinos ir kitų priemaišų, svarbiausios yra trys komponentos: metalinis sidabras, sidabro chloridas ir sidabro nitratas. Todėl pirmučiausia buvo užsibrėžta patikrinti, kuri iš tų trijų komponentų yra būtinai reikalinga fotodichroizmui susidaryti. Kaip aukščiau buvo sakyta, jau Horiba ir Kondo[64]) konstatavo, kad gryni sidabro nitrato želatinos sluoksniai fotodichroizmo nerodo. Patikrinus dar kartą, minėtas pastebėjimas visiškai pasitvirtino. Sluoksniuose, pagamintuose iš gryno sidabro nitrato ir 4 dienas tekančiame destiliuotame vandeny plautos želatinos, net po 8 val. apšvietimo kaip raudona taip ir balta poliarizinta šviesa, nepastebėta nė mažiausių fotodichroizmo pėdsakų. Taigi, vieno sidabro nitrato želatinoje fotodichroizmui susidaryti nepakanka. Bet I skyriuje matėme, kad gryno sidabro nitrato ir želatinos sluoksniai fotocheminiai taip pat yra visai nejautrūs.

Toliau buvo tiriamas fotodichroitinis jautrumas gryno metalinio sidabro želatinoje. Šiam tikslui buvo pagaminta 9×12 cm.^{2} plokštelė sekančio sąstato: 10^{-3} gr. ekvivalentų $AgNO_3$, $6 \cdot 10^{-4}$ gr. ekv. KCl ir 8 cm.^{3} 6% želatinos. Sluoksniui išdžiūvus, plokštelė 30 min. buvo apšviečiama mėlyna šviesa ir nuo išsiskyrusio metalinio sidabro įgavo intensyvią raudonai rusvą spalvą. Po to buvo plaunama 40 min. dest. vandeniu, 30 min. fiksuojama 20% natrio tiosulfate ir vėl 2 val. plaunama, pakeičiant vandenį kas 15 min. Reiškia sluoksny paliko tik želatina ir smulkus metalinis sidabras. Veikiant šį sluoksnį balta ir įvairių spalvų poliarizinta šviesa, nežiūrint į ilgus apšvietimo laikus (iki 10 val.), nepasisekė jame sužadinti nė mažiausių fotodichroizmo pėdsakų. Vėliau į tą patį sluoksnį buvo įvestas sidabro nitratas. Tam tikslui aprašytosios plokštelės dalis buvo išbrinkinta vandeny ir mirkoma 30 min. 10% sidabro nitrato tirpale. Plokštelę apiplovus ir išdžiovinus buvo tiriama dichroitiškai. Bandymų duomenys gauta visiškai neigiami. Po 6 val. apšvietimo stipria mėlyna šviesa nepavyko pastebėti jokio efekto. Taip pat jokio efekto nepastebėta raudonos šviesos poveiky. Po 10 val. apšvietimo stipria balta poliarizinta šviesa, fotodi-

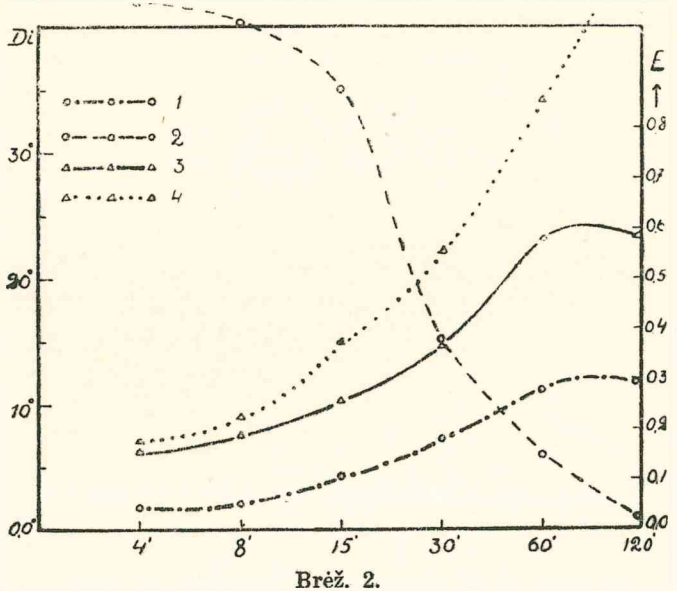
[64]) S. Hariba and T. Kondo, l. c.

chroizmo atsirado tik neišmatuojami pėdsakai. Reiškia, kaip vieno sidabro, taip ir metalinio sidabro kartu su sidabro nitratu dar nepakanka fotodichroizmui susidaryti. Fotodichroizmui atsirasti yra būtina fotochemiškai jautri komponenta, t. y. sidabro halogenidas. Kartu tenka pabrėžti, kad metalinis sidabras fiksavimo metu praranda sensibilizatoriaus ypatybes ir išfiksuotose plokštelėse metalinio sidabro ir sidabro nitrato sluoksniai fotochemiškai matomoje šviesoje yra visiškai nejautrūs.

Po to, bandyta gryno sidabro chlorido ir želatinos sluoksniai, turinti kiek galint mažiau pirminio sidabro. Tam tikslui emulsijos buvo ruošiamos 30° temperatūroj su chloro ionų perteklium. Ant kiekvienos 9×12 cm.^{2} plokštelės buvo pilama $6 . 10^{-4}$ gr. ekv. $AgNO_3$, 10^{-3} gr. ekv. KCl ir 8 cm.^{3} 6% želatinos. Sluoksniams sustingus chloro ionų perteklius buvo išplautas dest. vandeniu. Plauta po 45 min. ir vanduo buvo pakeičiamas 4 kartus. Reiškia, chloro ionų perteklius buvo labai mažas, pasiliko tik adsorbuotieji. Apšviečiant šituos sluoksnius po 3 val. stipria tamsiai ir šviesiai raudona poliarizinta šviesa, sluoksniai nė kiek nepajuodavo ir nepastebėta jokių fotodichroizmo pėdsakų. Maža to, veikiant tuos pačius sluoksnius po 3 val. žalia (anglies volto lanko 5 Amp. šviesa per geltoną filtrą +10% $CuSO_4$ tirpalo 2 cm. storumo sluoksnis) ir mėlyna poliarizinta šviesa, nors sluoksniai ir smarkiai pajuodavo, bet mažiausių fotodichroizmo pėdsakų nepastebėta. Fotodichroizmas sužadinamas tik tada, jeigu sluoksniai mėlynoje arba baltoje šviesoje gerokai pajuoduoja ir po to jie yra veikiami balta arba tamsiai bei šviesiai raudona poliarizinta šviesa.

Iš aprašytų bandymų seka dvi išvados: pirma, fotodichroizmui želatinos sluoksniuose susidaryti yra būtinai reikalingos dvi komponentos, tai sidabro chloridas arba bromidas ir nenustojęs sensibilizatoriaus ypatybių metalinis sidabras. Žodžiu, sluoksnis turi būt fotochemiškai jautrus. Antra, tai sidabro chlorido želatinos sluoksniai su adsorbuotų chloro ionų perteklium, nors juose ir yra fotochemiškai išsiskyrusio metalinio sidabro, fotodichroitiškai tėra jautrūs tik raudonai, geltonai arba baltai šviesai, kurioje yra raudonos šviesos priemaišų.

Sidabro kiekis ir fotodichroizmo stiprumas. Praeitame skyriuje nustačius, kad be kitų komponentų, fotodichroizmui susidaryti yra būtinai reikalingas metalinis sidabras, buvo tiriama sidabro kiekio įtaka į efekto didumą. Tam tikslui paruošta eilė vienodos sudėties sluoksnių, sekančios koncentracijos: 10^{-3} gr. ekv. $AgNO_3$, $6 \cdot 10^{-4}$ gr. ekv. KCI ir 8 cm.^{3} 6% želatinos, pilta ant 9×12 cm.^{2} didumo plokštelės. Emulsijai sustingus, visos plokštelės vienodai plautos po $^1/_2$ min. dest. vandeny ir staiga išdžiovintos. Po to, sluoksniai buvo veikiami nuo 4 iki 120 min. ultravioletine šviesa. Apšvietimo laikotarpiai didinti geometrinėje progresijoje ir gauta taisyklinga sluoks-



Brėž. 2.

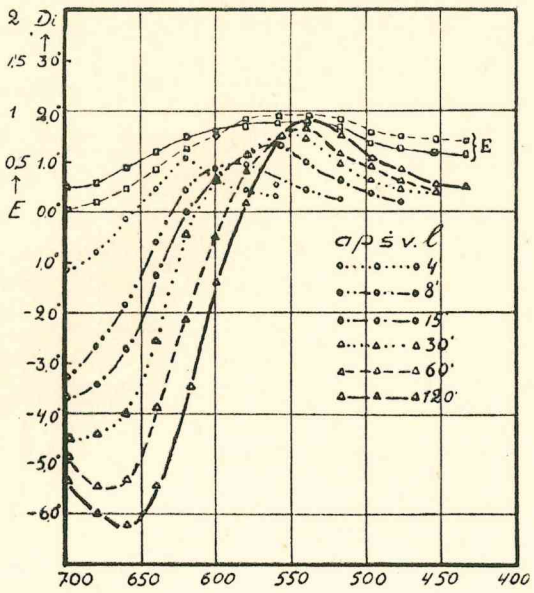
nių pajuodavimo gradacija. Kadangi tokie sluoksniai yra spalvoti, tai juose išsiskyrusio sidabro kiekių bendra pajuodavimo kreive charakterizuoti negalima. Todėl br. 2 pasrinkta tik du sluoksnių absorbcijos spektro taškai kuriuose susidaro fotodichroizmo maksimumai. Kreivė 3 vaizduoja sluoksnių absorbciją tamsiai raudonoje spektro daly, ties $\lambda = 660$ mμ, o kreivė 4 — žaliosios spektro dalies absorbcija, ties $\lambda = 540$ mμ. Ant abscisų ašies atidėti sluoksnių apšvietimo laikotarpiai ultravioletine šviesa, o ant ordinatos, dešinėje br. pusėje, ekstinkcijos koeficientas. Kad tilptų braižiny, kreivės 4 ekstinkcijos

koeficientas yra 3 kartus sumažintas; nurodyti dešinėje skaičiai reikia dauginti iš 3. Charakteringas yra absorbcijos kreivių skirtumas vienoje ir ktoje spektro daly. Didėjant apšvietimo laikotarpiams, sluoksnių absorbcija žaliojoje spektro daly kyla iki begalybės, tuo tarpu tamsiai raudonoje spektro daly pasiekiamas maksimumas. Žodžiu, absorbcijos augimas raudonoje spektro daly labai primena išriškintos fotografijos plokštelės pajuodavimo kreivę, su charakteringu soliarizacijos užsilenkimu.

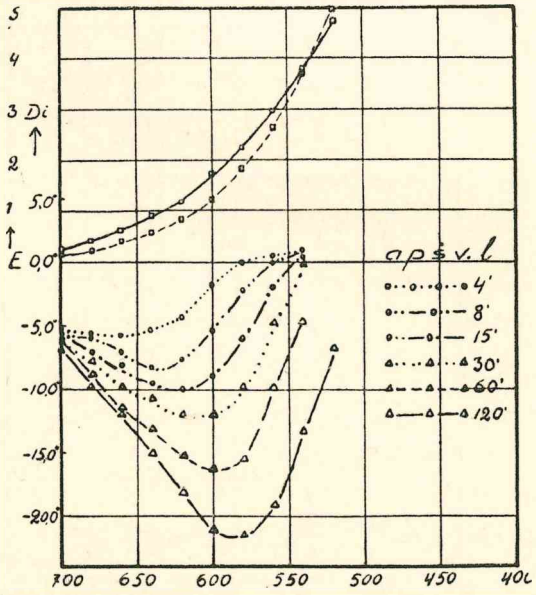
Toliau aprašytieji pajuodavę sluoksniai buvo tiriami dichroitiškai. Tam tikslui jie buvo padalinti į dvi dalis: viena dalis buvo veikiama tamsiai raudona, o kita dalis žalia poliarizinta šviesa. Apšvietimo laikotarpiai buvo tokie: 4, 8, 15, 30, 60 ir 120 min. Po kiekvieno sužadinimo laiko, fotodichroizmas buvo matuojamas visame spektre. Kadangi visų, ypač ilgiau apšviestų sluoksnių dichroitinės kreivės gautos labai panašios, tesiskyrė tik efektų didumu, todėl br. 2 nurodomas tik dviejų spektro taškų dichroizmas po 120 min. sužadinimo. Sužadinimo laikas 120 min. pasirinktas todėl, kad per tą laiką įvyksta dichroitinis prisisotinimas ir apšviečiant toliau, fotodichroizmas, ypač raudonojoje spektro daly, nebeauga. Kreivė 1 vaizduoja maksimalų fotodichroizmą prie $\lambda = 660$ mμ., sužadintą tamsiai raudona šviesa, o kreivė 2 — fotodichroizmą prie $\lambda =$ $= 540$ m μ., sužadintą per 120 min. žalia šviesa (geltonas filtras + 10% $CuSO_4$ tirpalas $d = 2$ cm.). Fotodichroizmas vienaime ir kitame spektro rajone yra neigiamas, bet br. nepažymėta. Lyginant dichroizmo ir absorbcijos kreives, metalinio sidabro įtaka į efekto didumą labai vaizdi. Fotodichroizmo kreivė raudonoje spektro daly yra visai identiška absorbcijos kreivei. Reiškia šioje spektro daly fotodichroizmas auga tiesiai proporcingai išsiskyrusio metalinio sidabro kiekiui. Tuo tarpu fotodichroizmas žaliojoje spektro daly, sužadintas žalia poliarizinta šviesa, augant metalinio sidabro kiekiui mažėja. Sluoksniuose dar daugiau pajuodavusiuose žalia poliarizinta šviesa fotodichroizmo visai nebesužadina.

Iš aprašytųjų šiame skyriuje bandymų galima padaryti viena išvada, kad fotodichroizmo susidarymas raudonoje poliarizintoje šviesoje yra susijęs su skirtingais procesais, negu žalioje.

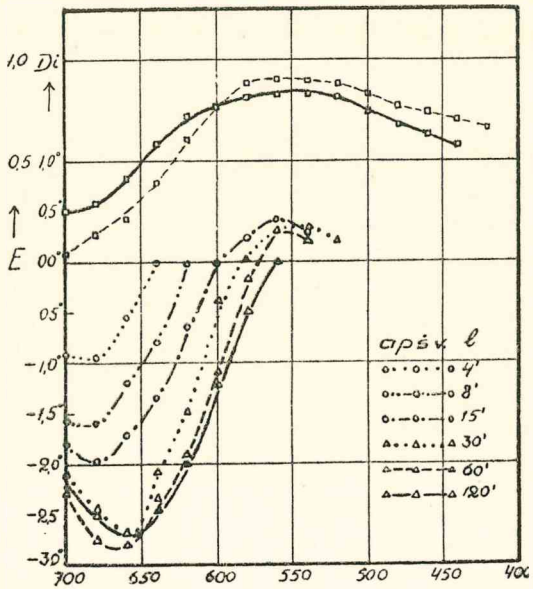
Sidabro nitrato įtaka į fotodichroizmą. Nors iš ankstyvesnio skyriaus paaiškėjo, kad fotodichroizmui želatinos sluoksny susidaryti pakanka dviejų komponentų, sidabro chlorido ir metalinio sidabro, tačiau einant Weigert'o ir jo bendradarbių tyrimais, fotodichroitiškai yra jautriausios Valenta emulsijos, t. y. sluoksniai su gana žymiu sidabro nitrato perteklium. Antra vertus, iš I skyriaus analizo duomenų seka, kad sluoksniai su sidabro nitrato perteklium fotochemiškai yra daug jautresni; per tą patį apšvietimo laiką metalinio sidabro išsiskiria, maždaug, iki 10 kartų daugiau, negu sluoksniuose su chloro ionų perteklium (lentelė V ir VIII). Todėl įdomu buvo ištirti chloro ir sidabro ionų pertekliaus įtaką į fotodichroizmą. Šiam tikslui buvo paruoštos dvi plokštelių serijos, a ir b. Serija a buvo šio sąstato: ant kiekvienos 9×12 cm.^{2} plokštelės pilta po 6 . 10^{-4} gr. ekv. $AgNO_3$, 10^{-3} gr. ekv. KCl ir 8 cm.^{3} 6% želatinos. Želatinai sustingus plokštelės plautos po 45 min. dest. H_2O ir staiga išdžiovintos. Plaunamasis vanduo buvo pakeičiamas 4 kartus. Reiškia visas KCl perteklius buvo išplautas ir sluoksny pasiliko tik adsorbuotieji chloro ionai. Serija b gaminta šios sudėties: 10^{-3} gr. ekv. $AgNO_3$, 6 . 10^{-4} gr. ekv. KCl ir 8 cm.^{3} 6% želatinos ant 9 × 12 cm.^{2} plokštelės. Sluoksniams sustingus, plokštelės plautos vandeniu tik po $^1/_2$ minutės ir taip pat staiga išdžiovintos. Reiškia, visas sidabro nitrato perteklius pasiliko, nusiplovė tirpstančios druskos tik nuo paties sluoksnio paviršiaus. Išdžiūvusios abiejų serijų plokštelės buvo apšviečiamos ultravioletine šviesa iki mažesnio ar didesnio pajuodavimo. Apšvietimo laikotarpiai buvo šie: 15, 30, 60 ir 120 minučių. Po to, pajuodavusios plokštelės buvo veikiamos tamsiai raudona poliarizinta šviesa ir per tam tikrus apšvietimo laikotarpius buvo matuojamas fotodichroizmas. Dichroizmo duomenys atvaizduoti grafiškai br. 3, 4, 5 ir 6. Braižiniuose 3 ir 4 atvaizduotos fotodichroizmo kreivės tų sluoksnių, kurie buvo apšviečiami ultravioletine šviesa po 120 mn., o br. 5 ir 6 tik po 15 minučių. Br. 3 ir 5 yra a serijos gaminimo sluoksniai, reiškia su perteklium adsorbuotų chloro ionų, o br. 4 ir 6 yra b serijos sluoksniai, t. y. su dideliu sidabro nitrato perteklium. Apšvietimo laikotarpiai raudona poliarizinta šviesa ir juos atitinkančios kreivės nurodytos braižiniuose. Greta fotodichroizmo, viršutinėje braižinių daly, patiekiamos sluoksnių ekstinkcijos kreivės, ku-


2 Di
1,5 30'
1 20'
0,5 10'
E 0'
10'
-20'
-30'
-40'
-50'
-60'
E
apsv. l
4'
8'
15'
30'
60'
120'
700
650
600
550
500
450
400

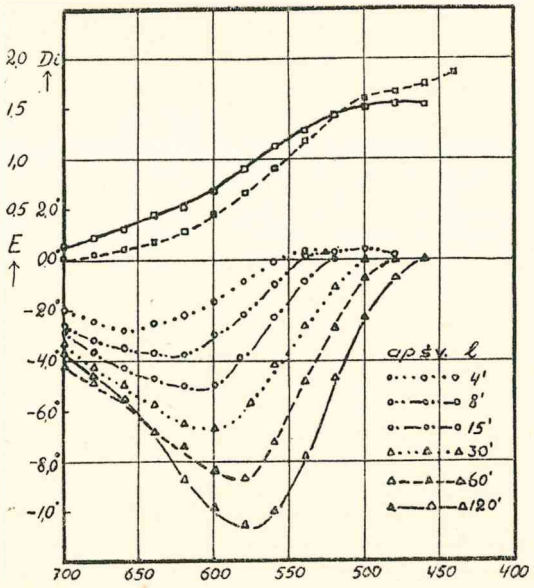
Br. 3.


5
4
3 Di
2
1 5,0'
E 0,0'
-5,0'
-10,0'
-15,0'
-20,0'
apsv. l
4'
8'
15'
30'
60'
120'
700
650
600
550
500
450
400

Br. 4.


1,0 Di
0,5 1,0°
0,5°
E 0,0°
0,5°
-1,0°
-1,5°
-2,0°
-2,5°
-3,0°
700
650
600
550
500
450
400
apšv. l
4'
8'
15'
30'
60'
120'

Br. 5.

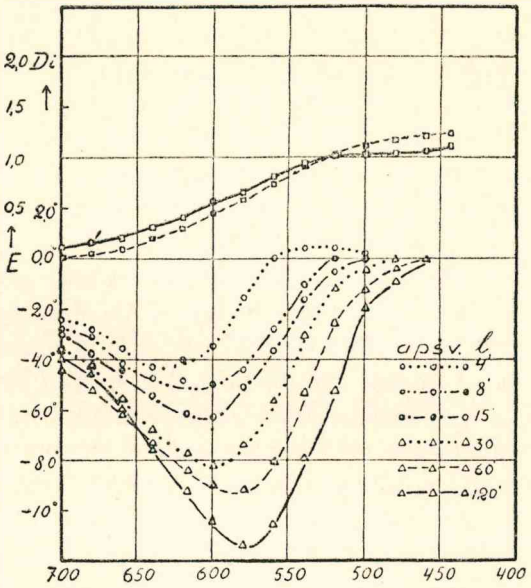

2,0 Di
1,5
1,0
0,5 2,0°
E 0,0°
-2,0°
-4,0°
-6,0°
-8,0°
-1,0°
700
650
600
550
500
450
400
apšv. l
4'
8'
15'
30'
60'
120'

Br. 6.

rių išmatuoti taškai nupiešti yra mažais kvadratukais. Tolydinės kreivės vaizduoja absorbcijas sluoksnių, apšviestų tik ultravioletine šviesa, o punktirų linijos rodo tų pačių sluoksnių absorbcijas po apšvietimo raudona poliarizinta šviesa. Vaizdumo dėlei, fotodichroizmo ir ekstinkcijos masteliai visuose piešiniuose yra parinkti skirtingi.

Lyginant fotodichroizmo kreives a serijos sluogsnių (br. 3 ir 5) su b serijos gaminimo sluoksniais (br. 4 ir 6) krinta į akis didelis skirtumas. Pirmiausia, sluoksnių su sidabro nitrato perteklium fotodichroitiškas jautrumas yra daug didesnis, nors jų absorbcija tamsiai raudonoje šviesoje yra beveik ta pati. Antra, sluoksniuose su chloro ionų perteklium neigiamas fotodichroizmas užima tik raudonąją ir po ilgesnių apšvietimų dalinai oranžinę spektro dalį ir toliau pereina į silpną teigiamą. Be to, neigiamojo fotodichroizmo maksimumas nors ilgėjant apšvietimo laikui ir stumiasi pamažu į trumpųjų bangų pusę, bet iš tamsiai raudonos spektro dalies neišeina. Po 120 min. apšvietimo tamsiai raudona poliarizinta šviesa, neigiamo fotodichroizmo maksimumas yra ties $\lambda = 650—660$ mμ. Tuo tarpu sluoksniuose su sidabro nitrato perteklium maksimumo pasistūmimas labai žymus, per tą patį, 120 min., apšvietimo laiką pasiekia $\lambda = 580$ mμ. Be to, šiuose sluoksniuose po ilgesnių apšvietimo laikotarpių neigiamas fotodichroizmas išsiplečia iki mėlynos spektro dalies. Teigiamasis fotodichroizmas yra labai silpnas ir atsiranda tik apšvietimo pradžioje. Įdomu tai, kad į fotodichroitišką tos pačios sudėties sluoksnio jautrumą ir į kreivių formą beveik jokios įtakos neturi sidabro nitrato pertekliaus kiekis, svarbu tik mažas ionų perteklius. Šią mintį patvirtina dichroitinės kreivės atvaizduotos br. 7. Čia yra aukščiau aprašytas b serijos gaminimo sluoksnis, iš kurio yra išplautas sidabro nitrato perteklius. Sluoksnis plautas 45 min. dest. H_2O, taip pat, kaip ir a serijos sluoksniai. Veiktas ultravioletine šviesa 15 min. ir po to apšviestas nurodytus braižiny laikotarpius tamsiai raudona poliarizinta šviesa. Palyginę br. 6 ir 7 dichroitines ir absorbcijos kreives, nepastebime jokių esminių skirtumų tarp neišplauto ir išplauto sluoksnio. Reiškia fotodichroitinių kreivių formą ir efekto didumą nulemia ne laisvas išplaunamas sidabro nitratas, bet perteklius surištų želatinoje sidabro ionų.

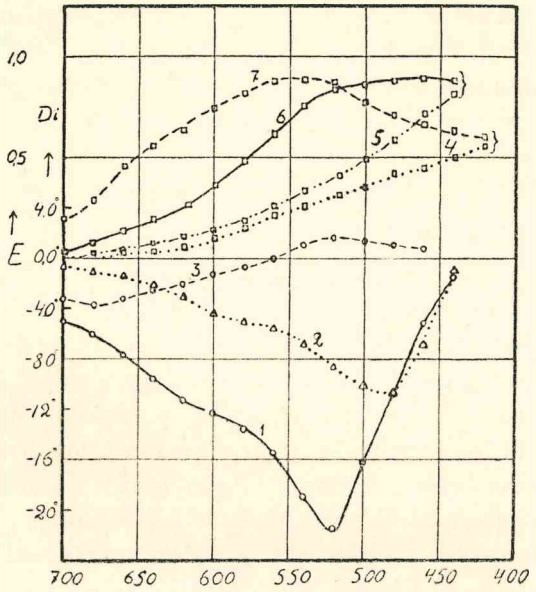
Fotodichroitinis skirtumas tarp vienų ir kitų sluoksnių yra žymiai gilesnis, negu aukščiau aprašytasis. Sluoksniuose su chloro ionų perteklium sužadintas fotodichroizmas visiškai pražūva juos išfiksavus. Tuo tarpu fiksuoti sluoksniai su sidabro ionų perteklium rodo žymų užsilikusį dichroizmą. Br. 8 vaizduoja fiksuotų ir nefiksuotų sluoksnių kreives. Kreivė 1 rodo sluoksnio su sidabro nitrato perteklium fotodichroizmą, sužadintą per 15 min. geltona poliarizinta šviesa. Plokštelė gaminta aukščiau aprašytuoju būdu (serija b) ir prieš sužadinant



Br. 7.

dichroizmą buvo veikiama 8 min. violetine šviesa. Kreivė 2 vaizduoja fotodichroizmą to paties sluoksnio, tik fiksuoto 30 min. 20% natrio tiosulfato tirpale. Kaip rodo kreivės (1 ir 2), sluoksnyje su sidabru nitrato perteklium fotodichroizmas fiksavimo metu neišnyksta, tik gerokai sumažėja ir jo maksimumas pasistumia į trumpųjų bangų pusę. Braižinio viršuje kreivė 6 ir 5 vaizduoja to paties sluoksnio, nefiksuoto ir fiksuoto absorbcijas. Absorbcija fiksuoto sluoksnio yra taip pat labai sumažėjusi ir jos maksimumas pasistumęs toli į trumpųjų bangų pusę. Dar daugiau fiksavimo metu sumažėja absorbcija

sluoksnio, gaminto su chloro ionų perteklium. Kreivė 7 vaizduoja nefiksuoto, o kreivė 4 fiksuoto sluoksnio ekstinkciją, kuris buvo pagamintas su chloro ionų perteklium ir apšviestas 120 min. ultravioletine šviesa. Sluoksnis buvo paruoštas aukščiau aprašytuoju būdu (serija a). Kreivė 3 vaizduoja šio sluoksnio fotodichroizmą, sužadintą per 60 min. geltona poliarizinta šviesa. Išfiksavus šį sluoksnį natrio triosulfate, fotodichroizmo nebeliko nė mažiausių pėdsakų. Bandymas kartotas keletą kartų ir fotodichroizmas buvo sužadinamas įvairių spalvų šviesa, tačiau duomenys gauta viens į kitą labai panašūs: sluoksniai



Br. 8.

gaminti su sidabro nitrato perteklium kiekvieną kart po fiksavimo rodė didesnį ar mažesnį užsilikusį dichroizmą, o gaminti su chloro ionų perteklium sluoksniai po fiksavimo virsta visiškai izotropinais. Taip pat silpnesni dichroizmo pėdsakai belieka ir tuose fiksuotuose sluoksniuose, kurie gaminami yra su sidabro nitrato perteklium, bet tas perteklius gerai išplaunamas destiliuotu vandeniu.

Iš aukščiau aprašytojo bandymo seka, kad išmatuota dichroitinė kreivė susideda iš dviejų fotodichroizmo dalių. Viena

fotodichroizmo dalis yra susijusi su ta sluoksnio komponenta, kuri fiksaže išnyksta, arba pagrindiniai pakeičia savo struktūrą. Ta komponenta greičiausia yra sidabro chloridas. Ištirpus sidabro chlorido kristaliukams fiksaže, buvusios juose metalinio sidabro dalelės laisvai „pabyra", išnyksta jų pirminis, poliarizintoje šviesoje atsiradęs „išsirikiavimas" ir tos dalelės virsta izotropinėmis. Antra fotodichroizmo dalis yra susijusi su nekintama fiksaže sluoksnio komponenta. Ta komponenta gali būt tik želatinos pluošteliai, nudažyti anizotropiškai metalinio sidabro dalelėmis. Šios sidabro dalelės greičiausia yra fotochemiškai išsiskyrusios ne iš sidabro chlorido, bet iš sidabro želatinato. Taigi, tame pačiame sluoksnyje turime skirtingų rūšių metalinio sidabro dalelių, kurių individualumas gali būt apčiuopiamas fotodichroitinių kreivių analizu. Šias mintis dar daugiau paremia tolimesni vienų ir kitų sluoksnių fotodichroitiniai tyrimai.

Šviesos absorbcija ir fotodichroizmas. Neskaitant pačios trumposios violetinės spektro dalies, pajuodavusiuose sluoksniuose visą matomąją šviesą absorbuoja tik metalinio sidabro dalelės. Todėl, kaip aukščiau buvo nurodoma, metalinio sidabro dalelės yra viena iš būtiniausių komponentų fotodichroizmui susidaryti. Tačiau fotodichroizmo sąsaja su sidabro dalelių absorbcija iki šiol nenustatyta ir jai nustatyti maža tedėta pastangų. Fotodichroitinio spalvų prisitaikymo įvairumas ir fotodichroizmo ženklų kitimas, sužadinant jį įvairių spalvų poliarizinta šviesa iš vienos pusės ir pajuodavusių sluoksnių šviesos absorbcijos vienodumas iš kitos, paviršutiniškai žiūrint nerodė tarp jų nė mažiausio priežastingumo ryšio. Vienok prie tokio ryšio veda gilesnis fotodichroizmo ir šviesos absorbcijos kreivių analizas, ypač turint galvoje organinių dažų savybes.

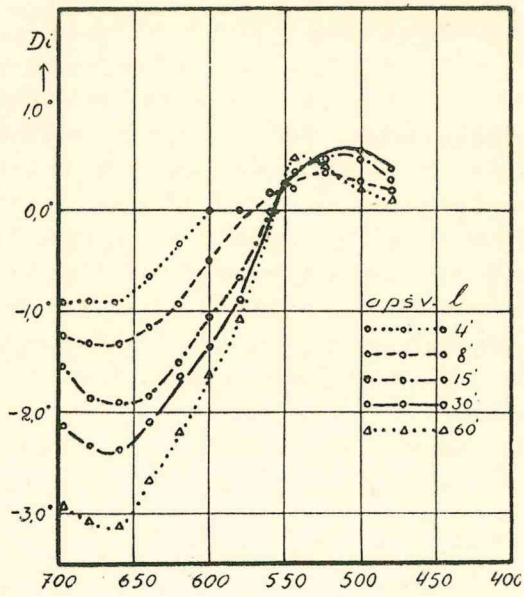
Fotodichroitiniai organinių dažų kolodijaus ir želatinos sluoksnių tyrimai parodė, kad neigiamas fotodichroizmas visada atsiranda absorbcijos spektro sumažėjimo, o teigiamas absorbcijos padidėjimo rajonuose[65]). Pažvelgę braižiniuose 3—7 į fotodichroizmo ir absorbcijos kreives, konstatuosime tą patį.

---

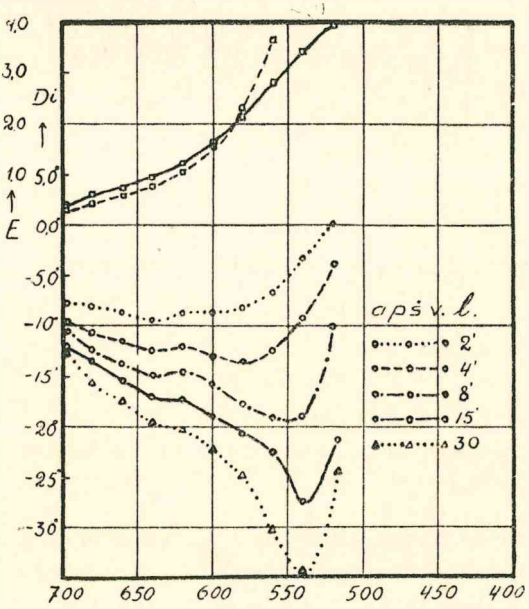
[65]) J. Matulis, Matematikos - Gamtos Fakulteto darbai VIII, 191 (1934).

Veikiant sluoksnius tamsiai raudona poliarizinta šviesa, neigiamas fotodichroizmas gana gerai sutampa su absorbcijos sumažėjimo rajonais. Tose spektro vietose, kuriose fotodichroitinės kreivės kerta nulinę abscisų ašį, sluoksnio absorbcija lieka nepasikeitusi. Be to, metasi į akis dar vienas charakteringas požymis, tai kreivių maksimumo perstuma. Sluoksniuose su chloro ionų perteklium neigiamo fotodichroizmo maksimumas stumiasi pamažiau, ir po ilgesnių apšvietimo laikotarpių apsistoja, maždaug, ties $\lambda = 650—660$ mμ. Tuo tarpu sluoksniuose su sidabro ionų perteklium, didinant sužadinimo laikotarpius, fotodichroizmo maksimumas sistematiškai keliauja į trumpųjų bangų pusę. Dichroitiniai dažų tyrimai parodė, kad sluoksniuose, kuriuose pastebimas ryškus spalvų prisitaikymas, didėjant sužadinimo laikams fotodichroizmo maksimumas nuosaikiai stumiasi į tą spektro rajoną, kuriame yra pirminio dažo absorbcijos maksimumas. Veikiant tokius sluoksnius balta poliarizinta šviesa, neigiamo fotodichroizmo maksimumas beveik sutampa su stipriausia šviesos absorbcijos vieta. Taikant tas pačias mintis sidabro druskų želatinos sluoksniams, iš fotodichroitinių kreivių, sužadintų balta poliarizinta šviesa, galima apytikriai spręsti apie sidabro dalelių absorbcijos maksimumus kada sluoksny yra chloro, arba sidabro ionų perteklius. Br. 9 ir 10 patiekiama dichroitinių kreivių eilė, sužadintų balta poliarizinta šviesa. Kokia kreivė kuriam apšvietimo laikui atitinka nurodoma greta. Br. 9 vaizduojamos kreivės yra gautos sluoksnyje su mažu chloro ionų perteklium, būtent: ant 9×12 cm.^{2} plokštelės pilta 10^{-3} gr. ekv. KCl, $6 . 10^{-4}$ gr. ekv. $AgNO_3$ ir 8 cm.^{3} 6% želatinos. Želatinai sustingus, sluoksnis 45 min. plautas dest. H_2O ir staigiai išdžiovintas. Br. 10 sluoksnis gamintas sekančiai: $6 . 10^{-4}$ gr. ekv. KCl, 10^{-3} gr. $AgNO_3$ ir 8 cm.^{3} 6% želatinos užpilta ant 9×12 cm.^{2} plokštelės. Želatinai sustingus pats sluoksnio paviršius $^1/_2$ min. apiplautas dest. vandeniu ir staiga išdžiovintas. Prieš sužadinant fotodichroizmą, abiejų rūšių sluoksniai buvo veikiami po 120 min. ultravioletine šviesa iki stipraus pajuodavimo.

Kaip rodo kreivės, sluoksny su mažu chloro ionų perteklium, neigiamo fotodichroizmo maksimumas yra tamsiai raudonoje spektro daly ties $\lambda = 650—660$ mμ. Šis maksimumas yra netoli tos spektro vietos, kurioje Hilsch'as ir Pohl'is nusta-


Di
1,0°
0,0°
-1,0°
-2,0°
-3,0°
700
650
600
550
500
450
400
apš v. l
4'
8'
15'
30'
60'

Br. 9.


4,0
3,0
Di
2,0
1,0
5,0
E
0,0
-5,0
-10
-15
-20
-25
-30
700
650
600
550
500
450
400
apš v. l.
2'
4'
8'
15'
30

Br. 10.

tė šviesos absorbcijos maksimumą sidabro dalelių, fotochemiškai išsiskyrusių grynuose sidabro chlorido kristaluose[66]). Iš čia galima spręsti, kad sluoksniuose su mažu chloro ionų perteklium šviesos absorbcijos ir fotodichroizmo centrai yra smulkutės metalinio sidabro dalelės esančios sidabro chlorido kristaliukų viduje. Šios mažos dalelės arba atskiri metalinio sidabro atomai yra stiprių elektrostatinių jėgų įtakoje, kurios reiškiasi sidabro chlorido gardeliuose. Šios jėgos nulemia sidabro dalelių šviesos absorbciją ir neleidžia joms susiburti į didesnius metalinio sidabro agregatus. Dėl tos priežasties, kaip Hilsch'as ir Pohl'is nurodo, sidabro chlorido kristaliukai greit prisisotina metalinio sidabro diegais ir sustoja jų tolimesnis fotocheminis skilimas. Turint šitą galvoje, darosi suprantamas sluoksnių su chloro ionų perteklium fotocheminis nejautrumas ir fotodichroizmo išnykimas juos išfiksavus.

Sluoksnyje su sidabro nitrato perteklium vyriausias neigiamojo fotodichroizmo maksimumas, atsiradęs baltos poliarizintos šviesos poveiky, apsistoja ties $\lambda = 530—540$ mμ. Iš čia seka analogiška išvada, kad šių sluoksnių sidabro dalelės yra optiškai skirtingos; jų šviesos absorbcijos maksimumas labai toli pasistūmęs į trumpųjų bangų pusę, palyginant su br. 9 sluoksnio dalelėmis. Be to, šiame sluoksny yra tas pats sidabro chlorido kiekis, kaip ir sluoksny su chloro ionų perteklium. Todėl greta vienų, turėtų būt ir kitos sidabro dalelės, susijusios tik su sidabro chloridu. Jų buvimą rodo br. 10 fotodichroitinės kreivės. Greta didžiojo maksmumo ties $\lambda = 540$ mμ ryškiai pastebimas antras mažesnis maksimumas, maždaug, ties $\lambda = 640—650$ mμ. Šis maksimumas gana gerai sudera su dichroitinių kreivių maksimumu atvazduotu br. 9. Taigi, sluoksnyje su sidabro nitrato perteklium turime dviejų optiškai skirtingų rūšių sidabro dalelių, kurios nulemia fotodichroitinių kreivių forma. Vienos rūšies didelių šviesos absorbcijos maksimumas yra raudoname spektro rajone. Šios dalelės, kaip aukščiau buvo nurodoma, yra fotochemiškai išsiskyrę iš sidabro halogenido ir elektrostatinių gardelio jėgų poveiky yra pakibusios sidabro chlorido kristaliukuose. Antros rūšies dalelių šviesos absorbcijos maksimumas yra žaliojoje spektro daly. Šitą pa-

---

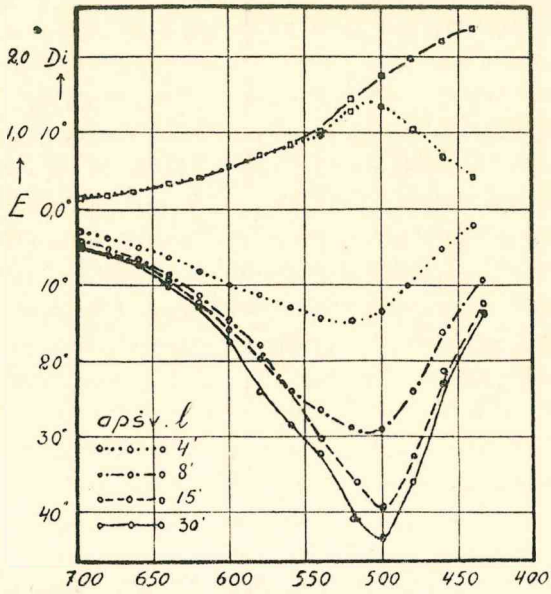
[66]) R. Hilsch und R. W. Pohl, Zeitschr. für Physik, *64*, 606 (1930).

tvirtina ir ekstinkcijos kreivės. Sluoksnių su chloro ionų perteklium absorbcijos maksimumas žymiai pasistūmęs į raudonąją spektro pusę. Kaip paaiškės iš tolimesnių bandymų, yra pagrindo manyti, kad sluoksniuose su sidabro ionų perteklium dauguma sidabro dalelių yra išsiskyrę iš sidabro želatinato, arba iš sidabro nitrato kontakte su želatinos pluošteliais. Šios dalelės taip pat nėra laisvos, jos yra sidabro želatinato ir želatinos pluoštelių adsorbcijos jėgų įtakoje. Kitais žodžiais tariant, minimomis sidabro dalelėmis želatinos ir sidabro želatinato pluošteliai yra nusidažę dichroitiškai ir tas nusidažymas, arba dichroizmas pasilieka dar gana žymus sluoksnį išfiksavus. Suminėtos abiejų rūšių sidabro dalelės yra labai glaudžiai įvairių jėgų susietos su sidabro druskomis ir pačiu želatinos sluoksniu bei jo struktūra. Todėl jos vaidina ne tik svarbiausį vaidmenį fotoanizotropijos susidaryme, bet kartu pasireiškia kaip stiprūs sensibilizatoriai fotocheminiuose sluoksnio procesuose. Yra pagrindo manyti, kad tik šios dalelės veikia katalitinį sidabro druskų gaivinimąsi fotografinių sluoksnių ryškinimo metu.

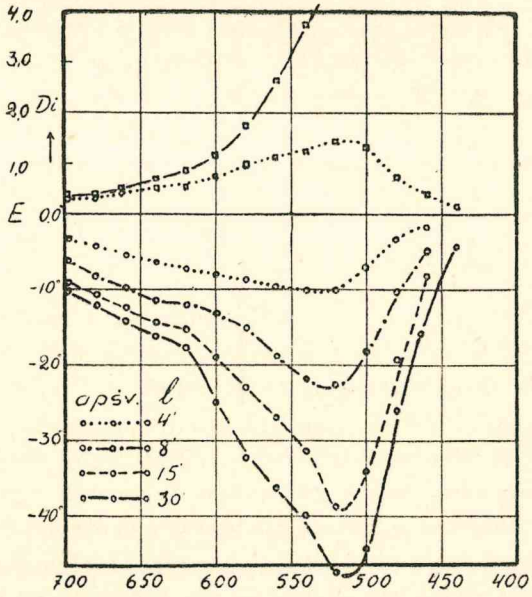
Be aukščiau minėtų, yra dar trečia metalinio sidabro dalelių rūšis, kuri fotoanizotropijos susidaryme visai nedalyvauja. Iki šiol aprašyto gaminimo sluoksniuose, kuriuose sidabro druskų koncentracija yra palyginamai didelė, po ilgesnių apšvietimo laikotarpių, ypač violetine ir ultravioletine šviesa, šitokio neaktingo išsiskyrusio sidabro yra pati didžiausioji dalis. Šis sidabras nulemia pajuodavusių sluoksnių šviesos absorbciją ir labai maskuoja charakteringus fotodichroizmo niuansus. Galima manyti, kad minėtos rūšies sidabro dalelės fotochemiškai išsiskiria laisvuose sluoksnio protarpiuose ir plyšeliuose. Jos yra laisvos ir mažai suvaržytos sidabro chlorido gardelių ir želatinos pluoštelių paviršiaus jėgomis. Todėl jos gali laisviau difunduoti ir lengviau susiburti į didesnius metalinio sidabro amikroninius ir mikroninius grūdelius. Minėtų grūdelių šviesos absorbcija pareina tik nuo jų didumo ir augant dalelėms, absorbcijos maksimumas stumiasi į ilgųjų spektro bangų pusę. Žodžiu, jų optinės ypatybės yra tos pačios, kaip laisvų koloidinių dalelių. Minėtus teigimus gerai paremia žemiau patiekiami bandymai.

Pirmiausia buvo pagamintas sluoksnis su labai mažu sidabro chlorido kiekiu. Tam tikslui ant 9×12 cm.^{2} plokštelės pilta 10^{-3} gr. ekv.$AgNO_3$, 10^{-7} gr. ekv.KCl ir 8 cm.^{3} 6% želatinos. Sluoksniui sustingus visas sidabro nitrato perteklius buvo išplautas dest. vandeniu. Plauta 45 min. laiko ir vanduo buvo pakeistas 4 kartus. Reiškia, be labai mažo sidabro chlorido kiekio, liko sluoksny sidabro nitratas tik susirišęs su želatina, tikriau sidabro želatinatas. Einant aukščiau minėtais samprotavimais, tokiame sluoksny laisvo, fotodichroitiškai neaktingo sidabro turėtų išsiskirti mažiausia. Greta to, palyginimui imtas kitas, žymiai koncentruotesnis sluoksnis, būtent: 10^{-3} gr. ekv.$AgNO_3$, 6.10^{-4} gr. ekv.KCl ir 8 cm.^{3} 6% želatinos ant 9×12 cm.^{2} didumo plokštelės. Šis sluoksnis, želatinai sustingus, apiplautas tik pusę minutės. Abu sluoksniai veikti vienodai, to paties intensingumo, balta poliarizinta šviesa nuo 4 iki 30 min. Prieš fotodichroizmo sužadinimą, ultravioletine šviesa jie buvo visai neapšviečiami ir nė kiek nebuvo pajuodavę. Br. 11 ir 12 patiekiamos aprašytų sluoksnių fotodichroizmo ir ekstinkcijos kreivės: 11 br. mažesnės sidabro druskų koncentracijos sluoksnis, br. 12 didesnės. Apšvietimo laikotarpiai ir juos atitinkančios dichroizmo kreivės nurodomos piešiniuose. Viršutinėje braižinių daly, tolydinės linijos vaizduoja absorbcijas po 30 min. apšvietimo balta poliarizinta šviesa (matavimu nustatyti taškai atvaizduoti mažais kvadratukais), o punktirų linijos rodo sluoksnių absorbcijas, apskaitytas iš išmatuoto fotodichroizmo per tą patį sužadinimo laiką. Kitais žodžiais tariant, absorbcijos, apskaitytos iš fotodichroizmo yra dichroitinio sidabro matas, o tiesioginiai išmatuotos absorbcijos rodo viso išsiskyrusio sidabro kiekį.

Lyginant vieno ir kito sluoksnio kreives, matomas aiškus skirtumas. Mažos sidabro druskų koncentracijos sluoksny didesnioji fotochemiškai išsiskyrusio sidabro dalis yra dichroitinė. Didžiausią spektro dalį nuo 700 mμ iki, maždaug, 500 mμ absorbuoja tik dichroitinis sidabras. Mažesnioji, nedichroitinio sidabro dalis, absorbuoja šviesą tik trumpųjų bangų rajone. Visai kitas kreivių vaizdas didesnės koncentracijos sluoksnio. Šiame sluoksny pati didžioji išsiskyrusio sidabro dalis yra nedichroitinė. Beveik visas dichroitinis sidabras yra tik tas, kuris absorbuoja šviesą tamsiai raudonoje spektro daly. Maža to, šių


2,0 Di
1,0 10°
E 0,0°
10°
20°
30°
40°
apšv. l
4'
8'
15'
30'
700 650 600 550 500 450 400

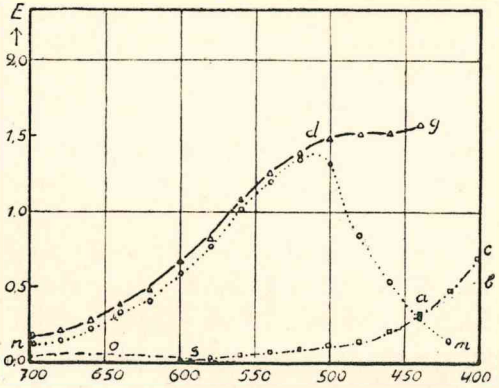
Br. 11.


4,0
3,0
2,0 Di
1,0
E 0,0
-10°
-20°
-30°
-40°
apšv. l
4'
8'
15'
30'
700 650 600 550 500 450 400

Br. 12.

sluoksnių kreivės paremia ir kitus, mūsų ankstyvesnius išvedžiojimus. Buvo nurodoma, kad fotodichroizmo maksimumas tamsiai raudoname spektro rajone, pareina nuo dalelių išsiskyrusių iš sidabro chlorido, o žaliame rajone iš sidabro želatinato. Kadangi abiejų rūšių sluoksniai buvo gaminami su dideliu sidabro nitrato perteklium, tai juose susidarė apytikriai lygūs sidabro želatinato kiekiai. Todėl fotodichroizmo efektai žaliajame spektro rajone, per tą patį sužadinimo laiką yra, maždaug, vienodi. Tuo tarpu tamsiai raudoname spektro rajone mažesnės sidabro chlorido koncentracijos sluoksny fotodichroizmas yra daugiau kaip per pus mažesnis.

Trumpai suglaudus šį skyrių seka, kad nors paviršutiniškai žiūrint tarp šviesos absorbcijos ir fotodichroizmo kreivių panašumo nėra, tačiau gilesnis analizas rodo jų glaudžią sąsają. Šią sąsają smarkiai maskuoja tik išsiplėtęs dichroitiškai neak-



Br. 13.

tingų sidabro dalelių absorbcijos spektras labiau pajuodavusiuose sluoksniuose. Spektrofotometriniai nustatyta pajuodavusių sluoksnių ekstinkcijos kreivė yra tik labai bendra visų spalvotų sluoksnio dalelių šviesos absorbcijos išraiška. Pasirėmus sužadinto fotodichroizmo stiprumu ir jo spektriniu pasiskirstymu įvairios koncentracijos sluoksniuose, bendra pajuodavusio sluoksnio absorbcijos kreivė apytikriai galima apskaičiuoti ir suskirstyti į atskirų, optiškai skirtingų komponentų absorbcijos kreives. Šis suskirstymas vaizduojamas br. 13. Kreivė ndg rodo pajuodavusio sluoksnio absorbciją, išmatuotą po 15 min. apšvietimo ultravioletine ir violetine šviesa; sac —

išmatuotą grynos želatinos sluoksnio absorbciją. Atšaka bac vaizduoja grynų sidabro chlorido kristalų absorbcijos pradžią, nustatytą Hilsch'o ir Pohl'io[67]). Kreivės nos ir ndm vaizduoja dichroitinio sidabro absorbciją, apskaitytą iš fotodichroizmo matavimų.. Žinoma, paskutinės kreivės nėra tikslios, jos yra tik pusiau kiekybinės, nes viena apskaityta yra iš tos pačios sidabro chlorido koncentracijos sluoksnio su mažu chloro ionų, o kita su sidabro ionų perteklium. Tačiau kokybiniai jos duoda gana apytikrį vaizdą. Plotas cadg fotodichroitiniai neaktingo sidabro sritis, kuri labai plečiasi su sidabro druskų koncentracijos padidėjimu, apšvietimo laiku ir labai pareina nuo šviesos bangų ilgio.

Želatinos vaidmuo. Želatinos vaidmuo fotodichroizmo susidaryme dar mažai teišaiškintas. Įvade jau buvo nurodyta, kad šiuo klausimu vyrauja prieštaraujančios pažiūros. Šie prieštaravimai visai suprantami atsižvelgiant į skirtingas eksperimentų sąlygas ir duomenis. Didžiausi Zocher'io išmatuoti fotodichroizmo efektai siekia ne daugiau 4^0. Greta jis nurodo, kad sužadinimas esąs maksimalus, iki pilno dichroitinio prisisotinimo[68]). Cameron'as ir Taylor'as didžiausius efektus gavo, maždaug, iki 6^0 [69]). Jie tyrė paprastas prekyboje parduodamas fotografines plokšteles, kurių sudėtis, matyti, yra nežinoma. Spredžiant iš kreivių, plokštelės turėjo būt su halogeno ionų perteklium, juo labiau, kad fotodichroizmą galėję sužadinti tik raudona poliarizinta šviesa. Dar mažesnius efektus paduoda Čerdincev,'as[70]). Čia suminėtų tyrinėtojų kreivės yra labai panašios mūsų kreivėms vaizduojamoms br. 3, nustatytoms sluoksniuose su chloro ionų perteklium. Fotodichroizmo stiprumas atitinka taip pat labai gerai. Aukščiau jau buvo nurodoma, kad šis fotodichroizmas pareina nuo sidabro dalelių, išsiskyrusių grynuose sidabro chlorido kristaliukuose. Kaip matėme br, 11 ir 12, mažėjant sluoksny sidabro chloridui, fotodichroizmas tamsiai raudoname spektro rajone kinta. Turint galvoje šitą ir atsižvelgiant, kad silpnas fotodichroizmas yra sužadin-

---

[67]) *R. Hilsch* und *R. W. Pohl*, Zeitschr. für physik *64*, 606 (1930).

[68]) *Zocher* und *Coper*, Zeitschr. f. physikal. Ch. *132*, 303 (1928).

[29]) W. Schleussner, Zeitschr. für wiss. Photogr. *34*, 63 (1935). 316 (1934).

[70]) *S. Tcherdyncev*, l. c.

tas pusiau chlorintame sidabro veidrody, galima dalinai su minėtų tyrinėtojų nuomone sutikti ir manyti, kad fotodichroizmo susidarymui raudoname spektro rajone pakanka metalinio sidabro ir sidabro chlorido. Tačiau tvirtinti kategoriškai, kad rišamasis sluoksnis visai nereikalingas būtų labai neatsargu. Juo labiau, kad Gaubert'as elektronų atspindžio metodu nesenai nustatė, kad stiklo plokštelių paviršius yra anizotropinis[71]). Jis yra visas padengtas smulkučiais nevienodo didumo stiebeliais. Stiebeliai susiklostę įvairiomis linkmėmis paraleliai stiklo paviršiui ir rodą gana žymų dvigubą lūžimą. Galima manyti, kad fotodichroizmo susidaryme chlorintuose veidrodžiuose, šie stiebeliai nusidažę dichroitiškai metaliniu sidabru, sudaro pagrindinius anizotropijos diegus. Antra, dar 1912 metais Reinders ir Nieuwenburg'as nustatė, kad fotografiniuose sluoksniuose, pačiame sidabro halogenidų kristaliukų viduje yra labai daug okliuduotos želatinos, kurios visiškai pašalinti negalima[72]). Ši želatina patenka į kristaliukų vidų emulsijų gaminimo metu. Galima manyti, kad okliuduota želatina ir yra pagrindinis fonas, ant kurio susiformuoja fotoanizotropija. Tačiau šis klausimas palieka atviru, jį galėtų nušviesti tik sisteminis pavienių sidabro chlorido, arba sidabro bromido kristalų fotodichroitinis tyrimas.

Jei silpniems, palyginti, fotodichroizmo efektams tamsiai raudoname spektro rajone susidaryti, rišamasis sluoksnis būtų ir nereikalingas, tai stiprių efektų atsiradimui želatinos vaidmuo yra neabejotinas. Br. 11 ir 12 matėme, kad po 30 min. apšvietimo balta poliarizinta šviesa, žaliajame spektro rajone fotodichroizmas siekia iki 48°. Apšviečiant dar ilgiau, gaunama efektai iki 80° ir daugiau laipsnių, kurių nebegalima išmatuoti. Koncentruotesniuose sluoksniuose po ilgesnių apšvietimo laikotarpių įvyksta fotodichroitinis prisisotinimas; fotodichroizmas pradeda mažėti ir vis daugiau ir daugiau išsiskiria dichroitiniai neaktingo sidabro. Tuo tarpu mažos koncentracijos sluoksniuose, dichroitinio prisisotinimo nepavyko pasiekti. Šiuose sluoksniuose didžiausioji išsiskyrusio sidabro dalis yra dichroitinė. Jei želatina fotodichroizmo susidarymui būtų ne-

---

[71]) *P. Gaubert*, Anisotropie et structure des verres à vitre, C. R. *199*, 1402 (1934).

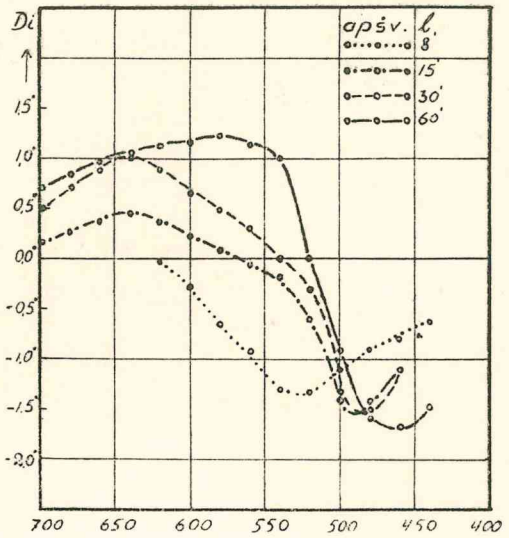
[72]) *W. Reinders* u. *J. C. Nieuwenburg*, Kolloidzeitschr. *10*, 36 (1912).

reikalinga, tai mažesnės sidabro druskų koncentracijos sluoksniuose efektai būtų žymiai mažesni. Tuo tarpu br. 11 ir 12 rodo, kad nežiūrint į labai didelius sidabro druskų koncentracijos skirtumus žaliajame spektro rajone jie yra, beveik, lygūs. Želatinos vaidmuo dar daugiau aiškėja sužadinant fotodichroizmą mėlyna ir violetine šviesa.

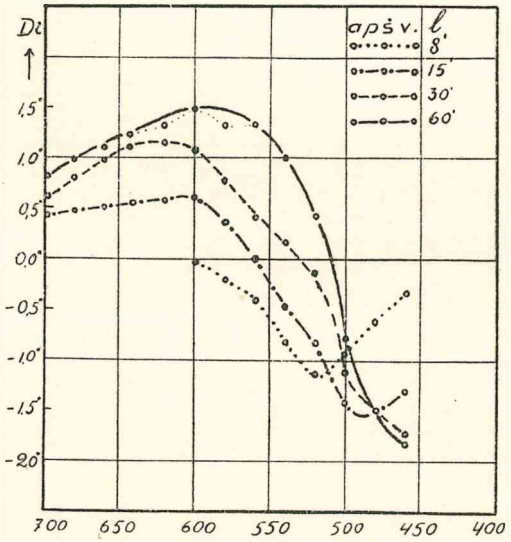
Einant ankstyvesnių tyrinėtojų nurodymais trumpųjų matomojo spektro bangų šviesa, fotodichroitiškai yra neaktinga. Weigert'as šį neaktingumą aiškina šviesos depoliarizacija. Tačiau patiekiamas bandymas rodo, kad trumpųjų bangų šviesos fotodichroitinis neaktingumas tesireiškia tik didesnės sidabro chlorido koncentracijos sluoksniuose. Buvo pagamina keletas įvairios koncentracijos 9×12 cm.^{2} plokštelių, ant kurių pilta sekanti druskų ir želatinos kiekiai:

a) 10^{-3} gr. ekv.$AgNO_3$, 10^{-3} gr. ekv.KCl ir 8 cm.^{3} 6% želatinos,
b) 10^{-3} „ „ „ 10^{-4} „ „ „ „ 8 „ „ „
c) 10^{-3} „ „ „ 10^{-5} „ „ „ „ 8 „ „ „
d) 10^{-3} „ „ „ 10^{-6} „ „ „ „ 8 „ „ „
f) 10^{-3} „ „ „ 10^{-7} „ „ „ „ 8 „ „ „

Želatinai sustingus sidabro nitrato perteklius buvo išplautas dest. vandeniu. Visos plokštelės buvo plautos po 45 min. ir vanduo pakeistas 4 kartus. Staigiai išdžiovinus jos buvo veikiamos mėlyna poliarizinta šviesa ir per įvairius apšvietimo laikotarpius matuojamas dichroizmas. Mėlyna šviesa buvo išskirta paprastu filtru, kurio absorbcijos kreivė nurodyta br. 1. Iš kreivės matyti, kad per filtrą, be mėlynos šviesos, pereina visa violetinė ir žymi ultravioletinės šviesos dalis. Raudonai šviesai izoliuoti, perėjusi per filtrą šviesa buvo perleidžiama dar per 2 cm. storumo kiuvetę su 10% $CuSO_4$ tirpalu. Sluoksny a) mėlyna šviesa nepavyko sužadinti nė mažiausių fotodichroizmo pėdsakų. Kitų sluoksnių fotodichroitinės kreivės atvaizduotos br. 14—17. Br. 14 yra b) sluoksnio kreivės, br. 15 — c) br. 16 — d) ir br. 17 — f) sluoksnio. Greta apatinėje br. 16 ir 17 daly patiekiamos tų pačių sluoksnių dichroitinės kreivės (išmatuoti taškai atidėti trikampiais) sužadintos geltona ir balta šviesa. Geltona šviesa fotodichroizmas buvo sužadinamas jau truputį pajuodavusioje ultravioletinės šviesos poveiky plokštelėje. Sužadinimo laikotarpiai pažymėti braižiniuose. Dėl kreivių vaizdumo, fotodichroizmo masteliai parinkti ne vienodi.



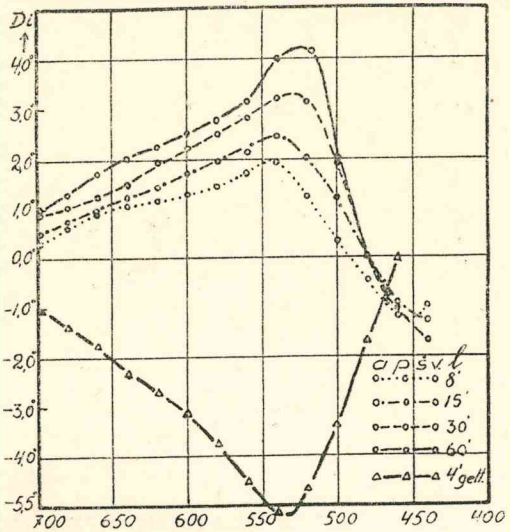
Br. 14.



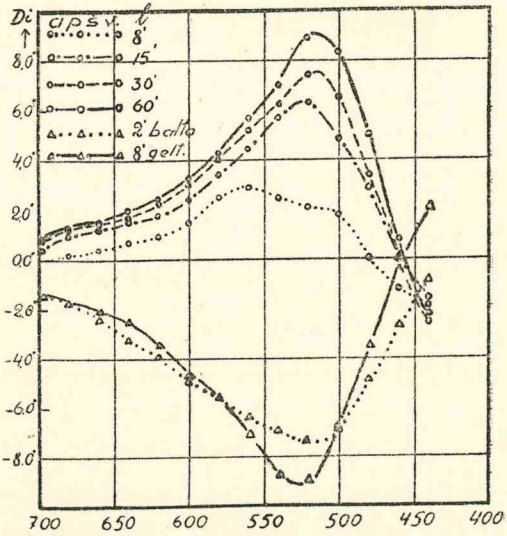
Br. 15.

Lyginant atskirų sluoksnių kreives matosi tam tikras taisyklingumas. Sidabro chloridui sluoksny mažėjant, vis ryškiau formuojasi maksimumas žaliojoje spektro daly ir fotodichroizmas

smarkiai auga. Per tą patį sužadinimo laiką fotodichroizmas sluoksny f) susidaro apie 8 kartus didesnis, negu sluoksny b). Tuo tarpu metalinio sidabro sluoksny f) išsiskiria daug mažiau,



Br. 16.



Br. 17.

nes silpnos koncentracijos sluoksnis daug mažiau absorbuoja šviesos. Reiškia, sidabro druskų koncentracijai mažėjant, dichroitinio sidabro kiekis smarkiai auga. Šis reiškinys nurodo neabejotiną želatinos įtaką fotodichroizmui. Didelėms sidabro druskų koncentracijoms esant, didžioji jų dalis su želatina nėra susirišusi. Todėl pavienės sidabro chlorido dalelės yra izotropinės poliarizintą šviesą absorbuoja visomis linkmėmis vienodai ir išsiskyręs metalinis sidabras buriasi į didesnius agregatus ir kaupiasi į želatinos sluoksnio protarpius. Kada sidabro druskų sluoksny tėra maža, tada didžioji jų dalis yra adsorbuota ant želatinos plokštelių, arba susijungusi su želatina cheminiai. Pavieniai, su adsorbuotomis sidabro druskų molekulomis želatinos pluošteliai yra anizotropiniai: vienomis linkmėmis poliarizintą šviesą adsorbuoja stipriau, kitomis silpniau. Todėl ant tų pluoštelių paviršiaus, kurie sluoksny guli atitinkamomis linkmėmis, fotocheminis sidabro druskų skilimas vyksta greičiau, jie greičiau nusidažo dichroitiškai metaliniu sidabru ir visas sluoksnis virsta anizotropiniu. Fotodichroizmo ženklai ir čia atitinka dažų sluoksniuose pastebėtą taisyklę: naujai susidarančių dalelių šviesos absorbcijos rajone fotodichroizmas teigiamas, o suskilusios medžiagos absorbcijos rajone — neigiamas. Br. 16 ir 17 rodo, kad teigiamo fotodichroizmo maksimumas labai gerai sudera su maksimumu neigiamojo, sužadinto balta ir geltona šviesa. Greta pravartu pažymėti, kad tiek baltoje, tiek mėlynoje, žalioje ir geltonoje poliarizintoje šviesoje fotodichroizmas pradeda atsirasti tik tada, kada sluoksnis pastebimai pajuosta. Taigi visų rūšių sluoksniuose fotodichroizmui susidaryti būtinai reikalingas yra nors ir mažas fotocheminiai išsiskyrusio sidabro kiekis.

Kai kurie apibendrinimai.

Apibendrinant visus bandymų duomenis seka, kad sidabro druskų želatinos sluoksniai fotodichroitiniu atžvilgiu yra analogiški dažų sluoksniams. Čia taip pat fotodichroizmas yra sąlyguojamas daugiausia rišamojo sluoksnio struktūra. Pagrindiniai fotoanizotropijos diegai yra anizotropinės rišamojo sluoksnio dalelės, Weigert'o vadinamos micelėmis. Jos sudaro su tirpstančiomis sidabro druskomis junginius ir jose, bei jų paviršiuje vykstantieji fotocheminiai sidabro druskų kitimai

yra pagrindinė fotodichroizmo priežastis. Mėlynoje poliarizintoje šviesoje išsiskyręs sidabras dažo tas daleles dichroitiškai, sluoksnio statistinė izotropija suįra ir atsiranda jame dvigubas lūžimas ir teigiamas fotodichroizmas. Ilgųjų bangų šviesoje, kaip Terenin'as yra pastebėjęs[73]), greta fotocheminių procesų vyksta adsorbuoto sidabro desorbcija, atitinkamomis linkmėmis esančios dalelės netenka spalvos ir susidaro sluoksny neigiamas fotodichroizmas. Šie abu procesai iš vienos pusės ir adsorbuotų sidabro dalelių optiniai skirtumai iš kitos, nulemia fotodichroizmo ženklų kitimus, kreivių formą ir dichroitinį spalvų prisitaikymą.

Atsižvelgiant į lentelių IV, V ir VII analizų duomenis Lŭppo - Cramer'io, Herschel'io efekto teoriją[74]) pirmą kart įgyja eksperimentinį pamatavimą, tuo labiau, kad fotografiniams negatyvams medžiagos yra gaminamos su halogenų ionų perteklium. Tačiau matomojo spalvų prisitaikymo fotochloriduose aiškinimas sidabro sumažėjimu raudonoje šviesoje yra nepakankamas. Br. 4, 6 ir 7 viršutinės absorbcijos kreivės rodo ryškų spalvų prisitaikymo efektą, tuo tarpu iš analizo duomenų (lentelė VIII) seka, kad šiuose, su sidabro ionų perteklium sluoksniuose, vyksta tolimesnis sidabro išsiskyrimas net ir tamsiai raudonoje šviesoje (pradedant nuo $\lambda = 650$ mμ). Maža to, br. 10 kreivės rodo, kad apšviečiant balta šviesa mėlynoje šviesoje mažai tepajuodavusį sluoksnį, absorbcija raudoname spektro rajone sumažėja, nors jame sidabro išsiskyrimas vyksta labai smarkiai. Schoeller'is[75]), veikdamas Valenta sluoksnius balta šviesa, nustatė, kad išsiskiriant vis didesniams metalinio sidabro kiekiams, sluoksnių absorbcijos maksimumas nuosakiai stumiasi į trumpųjų spektro bangų pusę. Visi ankščiau suminėti reiškiniai galėtų būt paaiškinti tik fotochemiškai išsiskyrusio sidabro desorbcija, vykstančia raudonoje ir baltoje šviesoje.

---

[73]) *A. Terenin*, Acta Physicochimica U. R. S. S. I, 407 (1934).

[74]) *Lŭppo - Cramer*, l. c.

[75]) *Schoeller*, Dissertation, Leipzig 1921.

Išvados.

1. Patikrintas tiksliu analizo metodu fotocheminis sidabro nitrato jautrumas ir fotochemiškai išsiskyrusio sidabro kilmė sidabro druskų želatinos sluoksniuose. Horiba ir Kondo pastebėjimas, kad fotocheminis sidabro nitrato jautrumas želatinoje pareina nuo chloro ionų pėdsakų, pasitvirtino.

Nustatyta, kad kaip Valenta emulsijose, kuriose pastebėjo Schoeller'is, taip ir grynuose sidabro druskų želatinos sluoksniuose, pagamintuose su įvairiais sidabro halogenidų kiekiais, metalinis sidabras išsiskiria iš tirpstančių sidabro druskų. Fotocheminiai išsiskyrusio sidabro rasta nuo kelių iki keliasdešimt kartų daugiau už sidabro halogenido koncentraciją sluoksny. Diskutuojamas bendrais bruožais šios reakcijos mechanizmas. Manoma yra, kad reakcija vyksta per sidabro želatinatą. Pirmiausia prasideda fotocheminis skilimas sidabro halogenidų. Išsiskyręs sidabras kontakte su želatinato paviršium veikia kaip sensibilizatorius ir skatina sidabro želatinato fotocheminį skilimą.

2. Pirmą kart analizais nustatyta, kad ultravioletinėje šviesoje pajuodavusiuose sidabro chloridų želatinos sluoksniuose, pagamintuose su chloro ionų perteklium, tamsiai raudonoje šviesoje sumažėja metalinio sidabro kiekis. Tuo būdu, pirmą kart tiesioginiai paremta Lűppo - Cramer'io ir jo šalininkų pažiūra į Herschel'io efektą fotografijoje.

Silpnai ir vidutiniškai pajuodavusiuose fotochloriduose, pagamintuose su sidabro ionų preteklium, tamsiai raudonoje šviesoje vyksta tolimesnis sidabro druskų skilimas ir nustatytas sidabro prieauglis. Sprendžiant iš tamsiai raudono filtro šviesos pralaidumo, šiuose sluoksniuose sidabro druskų skilimas ir fotochemiškai išsiskyręs sidabras veikia kaip sensibilizatorius iki $\lambda = 650—660$ mμ.

3. Nustatyta, kad fotodichroizmui susidaryti želatinos sluoksniuose yra būtinos dvi komponentos, fotochemiškai išsi-

skyręs sidabras ir sidabro halogenidas. Fiksuotų sluoksnių sidabras yra neaktingas fotodichroitiškai ir nebereiškia sensibilizatoriaus ypatybių.

4. Fotodichroizmo efektas be kitų sąlygų labai pareina nuo fotochemiškai išsiskyrusio sidabro kiekio. Sidabro kiekiui didėjant, fotodichroizmas raudonoje spektro daly, sužadintas tamsiai raudona šviesa, pamažu auga, o žaliojoje spektro daly, sužadintas žalia arba geltona šviesa, staiga mažėja. Stipriai pajuodavusiuose sluoksniuose, fotodichroizmas žalia poliarizinta šviesa visai nebesužadinamas.

5. Fotodichroizmo didumas ir jo pasiskirstymas spektre, neskaitant fotochemiškai išsiskyrusio sidabro, daugiausia pareina nuo vienų ar kitų ionų pertekliaus. Sluoksniuose su chloro ionų perteklium fotodichroizmą galima sužadinti tik raudona, geltona arba balta šviesa ir tik tada, jeigu sluoksniai yra pajuodavę. Šie sluoksniai yra labai nejautrūs spalvų prisitaikymui ir veikiant juos kiekviena aukščiau minėta spalva sužadinamas yra tik neigiamas dichroizmas raudonoje spektro daly ir silpnas teigiamas oranžinėje ir geltonoje. Šiuose sluoksniuose fotodichroizmo efektai gaunama iki 10 ir daugiau kartų mažesni, negu sluoksniuose su sidabro ionų perteklium.

Sluoksniuose su sidabro ionų perteklium vyriausias fotodichroizmo maksimumas susidaro žaliojoje spektro daly. Šiame spektro rajone, mažai tepajuodavusiuose sluoksniuose fotodichroitinis prisisotinimas nepasiekiamas. Dichroizmas auga iki nebegalimų išmatuoti ribų, nežiūrint ar jis yra sužadinamas raudona, geltona ar žalia šviesa.

6. Nustatyta glaudi sąsaja tarp fotodichroizmo ir pajuodavusių sluoksnių šviesos absorbcijos. Šią sąsają maskuoja fotodichroitiškai neaktingas sidabras, ypač žaliojoje spektro daly, didesnės koncentracijos sluoksniuose. Neigiamas fotodichroizmas atitinka absorbcijos sumažėjimo, teigiamas — pididėjimo rajonus. Sprendžiant iš dichroitinių ir šviesos absorbcijos kreivių prieinama išvados, kad metalinis sidabras, fotochemiškai išsiskyręs iš sidabro chlorido yra sidabro chlorido adsorbuotas ir daugiausia absorbuoja ilgųjų spektro bangų šviesą, o išsiskyręs iš sidabro želatinato sidabras yra adsorbuotas želatinato ir jo vyriausias šviesos absorbcijos maksimumas yra

žaliajame spektro rajone. Fotodichroitiškai neaktingo sidabro mažai pajuodavusiuose sluoksniuose vyriausias absorbcijos maksimumas yra violetinėje spektro daly.

7. Nustatyta lemiamas rišamojo sluoksnio vaidmuo fotodichroizmui susidaryti. Didelės sidabro chlorido koncentracijos sluoksniuose trumpųjų bangų šviesa fotodichroizmo nesužadina, sidabras skiriasi ne dichroitinis, o mažos koncentracijos sluoksniuose sužadina labai stiprius teigiamo fotodichroizmo efektus.

8. Analizų duomenimis ir fotodichroitiniais tyrimais pasirėmus prieinama išvados, kad sidabro druskų želatinos sluoksniai fotodichroitiniu tažvilgiu yra analogiški dažų sluoksniams. Fotoanizotropijos diegai yra anizotropinės rišamojo sluoksnio dalelės, Weigert'o vadinamos micelėmis, susijungusios su sidabro ionais ir adsorbuotomis sidabro druskomis. Vykstantieji jų paviršiuje fotocheminiai sidabro druskų skilimo ir desorbcijos procesai nulemia fotodichroizmo didumą, formą, ženklus ir dichroitinį bei matomąjį spalvų prisitaikymą.

Baigdamas, reiškiu giliausią padėką gerb. prof. F. Weigert'ui Leipzige už malonų tarpininkavimą parūpinant kai kurią literatūrą ir ypatingai gerb. chefui prof. V. Čepinskiui už nuoširdų prielankumą, kurį patyriau dirbdamas šį darbą.

Kaunas, V. D. Universiteto Fizinės Chemijos Laboratorija.
1935 m. spalių mėn. 28 d.

Ueber den Weigert - Effekt und einige photochemische Prozesse in den Silbersalz - Gelatine - Schichten.

(Zusammenfassung).

Vorliegende Experimentalarbeit behandelt das photochemisch ausgeschiedene Silber und besonders die Vorgänge bei der Roterregung angelaufener Silbersalz - Gelatine - Schichten durch Bestimmung des Silberwertes. Ausserdem sind die Untersuchungen des Weigert - Effekts in reinen Silbersalz - Gelatine - Platten und besonders seine Abhängigkeit von verschiedenen Komponenten beschrieben.

Die Silberbestimmungen wurden nach der elektrometrischen Differentialtitrationsmethode nach Lühr ausgeführt. Für die Anregung und Ausmessung des Photodichroismus wurde die Weigertsche Differentialmethode verwendet.

Es wurde in den Silbernitrat - Gelatine - Schichten, die aus gut mit Leitungswasser ausgewaschener Gelatine hergestellt waren und kleine bekannte Mengen Chlor - oder Bromionen enthielten, nach 5- und 10- tägiger Belichtung mit Tageslicht eine von 5 bis 36 Mal grössere Photosilbermenge gefunden, als Chlor – oder Bromionen in den Schichten vorhanden waren (Tabelle I u. II, S. 146-147). Dadurch wurde eine ältere Beobachtung von Schöller, dass das Photosilber in den photographischen Auskopieremulsionen nach Valenta nicht aus dem Chlorsilber, sondern aus den überchüssigen Silbersalzen stammt, auch für die reinen Silbersalz - Gelatine - Schichten bestätigt. Gleichzeitig wurde die photochemische Empfindlichkeit der reinen Silbernitrat - Gelatine - Schichten für das weisse Sonnenlicht nachgeprüft, und die Beobachtung von Horiba und Kondo, dass sie von Chlorionen herrührt, als vollkommen zutreffend erwiesen.

Es wird in groben Zügen ein Reaktionsmechanismus der Ausscheidung des Photosilbers diskutiert. Aus den photodichroitischen Erscheinungen und angesichts der letzten Versuche

von Schleussner und Wulf, nach denen die Silberionen mit Gelatine eine chemische Verbindung eingehen, wurde die Schlussfolgerung gezogen, dass die grösste Menge des Photosilbers aus dem Silbergelatinat stammt. Bei Belichtung beginnt zuerst die photochemische Zersetzung der Silberhalogenide. Das ausgeschiedene Photosilber wirkt in Berührung mit dem Silbergelatinat als Sensibilisator und überträgt auf das letztere die photochemische Reaktion.

Es wurde bei Belichtung der angelaufenen Silbersalz - Gelatine - Schichten, die mit einem Chlorionenüberschuss hergestellt waren mit dunkeltroten Licht eine Verminderung des Photosilbers festgestellt (Tabelle IV, V und VII, S. 157—159). Durch diese Feststellung ist die Lüppo - Cramersche Theorie des Herscheleffekts zum ersten Mal analytisch gestützt. Bei allen diesen Versuchen liefen die Schichten bei künstlichem violetten und ultravioletten Licht an und wurden nachher mit dunkeltrotem künstlichen Licht bestrahlt.

Beim Dunkelrotbelichten der schwach und mittelangelaufenen Schichten, die einen Überschuss an Silberionen enthielten, wurde ein deutlicher Zuwachs des Photosilbers gefunden (Tabelle VIII, S. 159). In diesen Schichten erstreckt sich die photochemische Silberausscheidung bzw. die sensibilisierende Wirkung des Photosilbers auf das ganze Spektralgebiet bis auf $\lambda = 650 - 660$ mμ.

Durch photodichroitische Untersuchungen wurde festgestellt, dass für die Erregung des Dichroismus in den Gelatineschichten unbedingt zwei Komponenten erforderlich sind, nämlich das Photosilber und Silberhalogenid. Das Photosilber der ausfixierten Schichten ist photodichroitisch inaktiv und besitzt keine sensibilisierenden Eigenschaften.

Die Grösse der erregbaren photodichroitischen Effekte ist unter anderen Bedingungen auch von der Menge des Photosilbers direckt abhängig. Es wurde gefunden, dass der Photodichroismus im roten Spektralgebiet, welcher bei Erregung mit dunkelrotem polarisierten Licht entsteht, desto grösser wird, je mehr Photosilber in den Schichten vorhanden ist. (Fig. 2, S. 166, Kurven 1 und 2). Der im grünen Spektralgebiet mit grünem polarisierten Licht erregbare Photodichroismus wird mit zunehmender Photosilbermenge kleiner (Fig. 2, S. 166, Kur-

ven 3 und 4). In den stark angelaufenen Schichten wird der Photodichroismus mit grünem polarisierten Licht nicht mehr erregt.

Es wurde festgestellt, dass die Grösse der photodichroitischen Effekte und die Gestalt der dichroitischen Kurven ausser der Photosilbermenge besonders durch den Chlor - oder Silberionenüberschuss bedingt sind. Schichten, die mit einem Chlorionenüberschuss hergestellt sind, sind über 10 Mal weniger photodichroitisch empfindlich, als diejenigen, die einen Silberionenüberschuss enthalten. In den Schichten mit Chlorionenüberschuss entstehen die Effekte nur bei Erregung mit rotem, gelbem und weissem polarisierten Licht, wenn die Schichten vorher angelaufen sind. Diese Schichten sind wenig farbenempfindlich, und bei Erregung mit jedem der vorher genannten Spektralgebiete ensteht jedes Mal der negative Photodichroismus im Rot (mit einem Maximum bei $\lambda = 650 - 660\ m\mu$) und der schwach positive im Orange und Gelb (Fig. 3,5 und 9).

Schichten, die mit einem Silberionenüberschuss hergestellt sind, sind photochemisch und photodichroitisch sehr empfindlich. In diesen Schichten entsteht nach längerer Erregung mit rotem, gelbem oder grünem polarisierten Licht der negative Photodichroismus im ganzen sichtbaren Spektralgebiet mit einem Maximum in Grün (Fig. 4, 6, 7, 10, 16, 17). Venn diese Schichten nur schwach angelaufen sind, wächst der negative Photodichroismus beim Erregen mit jeder der vorher genannten Spektralfarben ständig zu. Dabei wird keine photodichroitische Sättigungsgrenze erreicht.

Es wird ein Zusammenhang zwischen der Extinktion der angelaufenen Schichten und dem Photodichroismus gefunden. Der positive Photodichroismus entspricht einer Verstärkung der Extinktion und der negative eniner Verringerung der letzteren im roten Spektralgebiet (Fig. 3—7, obere Kurven). Im grünen Spektralgebiet, besonders in konzentrierten Schichten, sind die Beziehungen zwischen dem Photodichroismus und der Extinktion durch die grosse Menge des photodichroitisch inaktiven Silbers verschleiert.

Aus der Analyse der photodichroitischen und der Extinktionskurven wurde der Schluss gezogen, dass das Photosilber,

das aus Silberhalogenid ausgeschieden ist, direkt am Silberhalogenid adsorbiert ist, und dass es ein Absorptionsmaximum im roten Spektralgebiet besitzt. Das aus dem Silbergelatinat ausgeschiedene Photosilber ist von dem Gelatinat adsorbiert und zeigt ein Hauptabsorptionsmaximum im Grűn.

Es wurde festgestellt, dass die photodichroitischen Effekte, die besonders bei Erregung mit kurzwelligem polarisierten Licht entstehen, durch das Bindemittel, d. h. durch die Gelatine bedingt sind. Bei Erregung der unangelaufenen Schichten, die eine grössere Silberchloridmenge enthalten, mit kurzwelligem Licht entstehen nur unmessbare Spuren des Photodichroismus (mit wechselnden Vorzeichen). Das ganze ausgeschiedene Photosilber ist optisch isotrop. Wenn die Schichten kleine Silberchloridmengen enthalten, scheidet sich das Photosilber bei Belichtung mit kurzwelligem polarisierten Licht anisotrop aus, und es entstehen grosse positive photodichroitische Effekte (Fig. 14—17).

Die Betrachtung der Versuchsergebnisse führte zu dem Schluss, dass die Entstehung des Photodichroismus in den Silbersalz - Gelatine - Schichten auf die gleiche Art wie in den Farbstoff - Kollodium - und Farbstoff - Gelatine - Schichten zu deuten ist. Der Ursprung oder die „Keime" des Photodichroismus sind auch hier die anisotropischen Teilchen des Bindemittels — die Weigertschen Micellen — die mit den Silberionen verbunden sind und adsorbierte Silbersalze enthalten. Die auf ihren Oberflächen sich abspielenden photochemischen Silberausscheidungsreaktionen und Desorptionsprozesse des Photosilbers bedingen die Grösse und das Vorzeichen des Photodichroismus, die dichroitischen Kurvenformen und die dichroitische und sichtbare Farbenanpassung.

Zum Schluss erlaube ich mir Herrn Prof. F. Weigert (Leipzig) meinen aufrichtigsten Dank für die liebenswűrdige Zusendung einiger Sonderabdrücke auszusprechen und auch besonders Herrn Prof. V. Čepinskis für das überaus freundliche Wohlwollen zu danken.

Kaunas, Physikalisch - chemisches Laboratorium der V. D. Universität, Oktober.

Dr. W. Cipseris

Kiekybinis galio nustatymas iš galio chlorido amonio acetato pagalba.

Zeitschrift f. anorg. Chemie 1933, 93, 111, tarp ko kita yra pasakyta, kad hidrolizio metodu nusodinant ir nustatant kiekybiškai galį nepasiekiama patenkinamų rezultatų.

Imant didelės koncentracijos amonio acetatą, galis, kaipo kompleksinis ionas, lieka tirpale; esant mažai amonio actato koncentracijai nusėda tik 90% viso galio kiekio. Todėl autorius Einecke pavartojo metodą, analogingą aliuminiui nustatyti tanino pagalba. Taninas, kaipo neigiamai apkrautas hidrozolis su teigiamai apkrautu dispersoidu, su galio oksido hidratu duoda pastovų adsorbcijos junginį.

Man buvo svarbu žinoti, kokį junginį duoda galis su amonio acetatu, sudarydamas netirpstančias nuosėdas, apie kurias literatūroje nėra duomenų. Iš mano darbo paaiškėjo, kad galis amonio acetato poveikiu sudaro bazinę galio acetato druską:

pagal reakciją:

$$GaCl_3 + NH_4 . OOC . CH_3 + 2H_2O \rightarrow$$
$$+ 2NH_4Cl + 2HCl + Ga \begin{matrix} OOC . CH_3 \\ (OH)_2 \end{matrix}$$

Iš vienos galio trichlorido ir vienos amonio acetato molekulos pasigamina viena galio acetato ir dvi HCl molekulos. Neutralinant susidariusias 2HCl molekulas amoniaku, pasidaro baltų amorfinių nuosėdų, kurios turi ypatybę senėti, t. y. iš amorfinės modifikacijos pereiti į kristalinę formą, kurioje jos galima gerai filtruoti ir gryninti.

Aš dirbau tokiu būdu: 0,2788 gr. galio metalų pavidale ($^4/_{1000}$ mol.; mol. svoris 69,72) ištirpinau konc. druskos rūgštyje ir išgarinau HCl perteklių. Pridėjus prie sausio galio chlorido 2 cc vandens ir iš naujo sausai išgarinus pasigamina permatomų amorfinių nuosėdų. Dabar įpyliau į jas 33,35 cc

$NH_4.OOC.CH_3$ tirpalo, pagaminto iš 12 cc n acto rūgšties, neutralinant ją amoniaku su indikatorium fenolftalejinu, atmiešiama vandeniu iki 100 cc. Įpylus amonio acetato į galio tirpalą gaunama baltų amorfinių nuosėdų, kurios tirpsta pasigaminusioje reakcijos metu druskos rūgštyje.

Dabar atsargiai įpylus 2 cc NH_3(2n), kad fenolftalejinas rodytų silpnai raudoną spalvą, — gaunama baltų amorfinių nuosėdų, kurios, ilgą laiką stovėdamos arba vandens tynėj kaitinamos, tampa baltos ir kristalinės. Jos lengvai galima nufiltruoti per farfaro tiglį ir plauti 10% $NH_4.OOC.CH_3$ tirpalu.

Gautoje medžiagoje galio kiekio nustatymas. Išdžiovintos nuosėdos, kaitinamos iš pradžių iš lengvo, o paskui pilna degiklio liepsna, irsta, virsdamos Ga_2O_3. Sverti reikia greitai, nes Ga_2O_3 pritraukia drėgmės iš oro.

paimta — 0,2788 gr.
rasta — 0,2784 gr.

Tokiu būdu gautieji rezultatai rodo, kad amonio acetato metodas galio monoacetatui gauti yra tikslus ir gali būt tinkamas kiekybiškai galiui nustatyti.

Tolimesni šiuo klausimu mano darbai tęsiami.

Kaunas, V. D. U. neorganinės chemijos laboratorija
1935 spalio mėnuo.

Die quantitative Abscheidung von Gallium aus Galliumchlorid mittels Ammoniumacetat.

(Zusammenfassung).

Bei der Einwirkung von Galliumchlorid auf Amoniumacetat kann man in wässriger Lösung unter geeigneten Umständen das Gallium quantitativ als besisches Monoacetat zur Fällung bringen, indem man gemäss der oben angeführten Umsetzung, die bei der Reaktion sich bildende frei Salzsäure durch die aequivalente Menge Ammoniak neutralisiert.

Kaunas, Laboratorium für anorganische Chemie
1935, Oktober.

T u r i n y s

Prof. K. Sleževičius. Gravimetriniai darbai 1934 m. ir svorio jėgos greitėjimas Lietuvoje 3

Die gravimetrischen Arbeiten im Jahre 1934 und die Schwerbeschleunigung im Litauen.

A. Jucys. Išlaisvinimo darbo ryšiai su kitomis metalų konstantomis ir su metalų konstitucija 29

The dependence of the work function from other metallic constants and metallic constitution.

Dr. Antanas Puodžiukynas. Elektrinės paladžio varžos ir jo struktūros kitimas 67

Die Aenderung des elektrischen Widerstandes und der Struktur des Palladiums.

Dr. A. Puodžiukynas ir A. Pikūnas. Struktūros, temperatūros ir okluduoto vandenilio įtaka elektrinei papaladžio varžai 121

Der Einfluss der Struktur, der Temperatur und des okkludierten Wasserstoffs auf den elektrischen Widerstand des Palladiums.

J. Matulis. Weigerto efektas ir fotocheminiai procesai sidabro halogenidų želatinoje 137

Ueber den Weigert - Effekt und einige photochemische Processe in den Silbersalz - Gelatine - Schichten.

Dr. W. Cipseris. Kiekybinis galio nustatymas iš galio chlorido amonio acetato pagalba 197

Die quantitative Abscheidung von Gallium aus Galliumchlorid mittels Ammoniumacetat.

V. D. U. Matematikos-Gamtos Fakulteto leidiniai:

1. V.D.U. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai I tomas 1922 m. 10.—
2. V.D.U. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai II tomas 1923 m. 10.—
3. V.D.U. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai III tomas 1924—1926 m. ..... 20.—
4. V.D.U. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai IV tomas 1927—1928 m. ..... 25.—
5. Prof. T. Matulionis. Sumedėjusių augalų skirstymui medžiaga 1923 m. ..... 3.—
6. Prof. T. Ivanauskas. Vadovėlis vabzdžiams rinkti 1924 m. 3.50
7. Prof. K. Regelis. Vadovėlis augalams rinkti 1925 m. ..... 2.—
8. Lab. A. Minkevičius. Bulvių puvimo grybelis ir kaip su juo kovoti 1926 m. ..... —
9. Prov. K. Grybauskas. Paletrūnas oželinis 1926. m. ..... —
10. Prov. K. Grybauskas. Garstyčia baltoji 1926 m. ..... —
11. Prov. K. Grybauskas. Vaistingieji Lietuvos laukų augalai ir jų pritaikymas 1927 m. ..... 5.—
12. Prof. V. Čepinskis, Elektroninė valentingumo teorija 1928 m. 6.—
13. B. Kodaitis. Astronomijos paskaitos I d. ..... 10.—
14. B. Kodaitis. Astronomijos paskaitos II d. ..... 10.—
15. Prov. K. Grybauskas. Ramunėliai antroji laida 1928 m. 0,15
16. Prov. K. Grybauskas. Pipirmėtė antroji laida 1928 m. 0,20
17. Asist. K. Žvironas. 18 Fizikos praktikos darbų 1928 m. ..... 2.—
18. Prov. K. Grybauskas. Ybiškė švelnioji 1928 m. 0.50
19. O. Folkas. Aukštoji algebra ..... 10.—
20. Prof. O Folk'as. Paprastųjų ir dalinių diferencialinių lygčių teorijos paskaitos 1929 m. ..... 20.—
21. Prof. F. Butkevičius. Elementarinis kokybinis analizas 1929 m. 20.—
22. Prof. V. Čepinskis. Cheminė pusiausvyra II dal. 1930 m. .... 15.—
23. Prof. V. Čepinskis. Cheminė kinetika ir fotochemija III dal. 1930 15.—
24. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai V t. I sąsiuv. 1930 m. 15.—
25. Prof. F. Butkevičius. Retųjų elementų kokybinis analizis 1931 m. 5.—
26. Prof. T. Ivanauskas. Vadovėlis Lietuvos paukščiams apibudinti 1931 m. ..... 10.—

43688 20129

27. V.D.U. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai V tomo II sąsiuvinys 1931 m. ..... 15.—
28. V.D.U. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai VI tomo I sąsiuvinys 1931—1932 m. ..... 3.—
29. Inž. A. Zubrys. Organinės chemijos praktikos darbai 1931 m. 8.—
30. V.D.U. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai VI tomo Geografijos sąsiuvinys 1931—1932 m. ..... 10.—
31. V.D.U. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai VI tomo II sąsiuvinys Geologijos skyrius 1931—1932 m. ..... 10.—
32. V.D.U. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai VII tomo I sąsiuvinys Botanikos skyrius 1931—1932 m. ..... 15.—
33. V.D.U. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai VII tomo 2 sąsiuvinys Fizikos skyrius 1931—1932 m. ..... 6.—
34. V. Čepinskis. Elektrochemija (Fizinės chemijos IV d.). ..... 10.—
35. V.D.U. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai VI tomo 3 sąsiuvinys Zoologijos skyrius 1932—1933 m. ..... 15.—
36. V.D.U. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai VII tomo 3 sąsiuvinys Geologijos skyrius 1933—1934 m. ..... 7.—
37. V.D.U. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai VII tomo 4 sąsiuvinys 1933 m. ..... 7.—
38. V.D.U. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai VIII tomas 1934 m. ..... 20.—
39. V.D.U. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai IX tomo 1 sąs. Zoologijos skyrius 1935 m. ..... 5.—
40. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai IX tomo 2 sąsiuvinys, Botanikos skyrius 1935 m. ..... 6.—
41. Prof. K. Regelis. Augalų sistematika I dalis 1935 m. ..... 10.—
42. Matematikos-Gamtos Fakulteto Darbai IX tomo 3 sąsiuvinys, Minerologijos ir geologijos skyrius 1935 m. ..... 8.—

V.D.U. MATEMATIKOS-GAMTOS FAKULTETO LEIDINIŲ GALIMA PIRKTI KOOPERACIJOS SĄJUNGOJE

„SPAUDOS FONDAS“ KAUNAS,

LAISVĖS AL. 62 NR.

VDU Biblioteka
090001097543